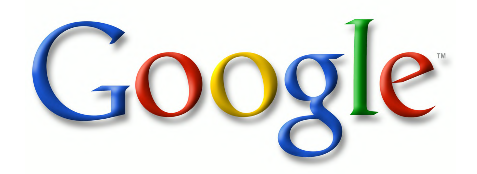
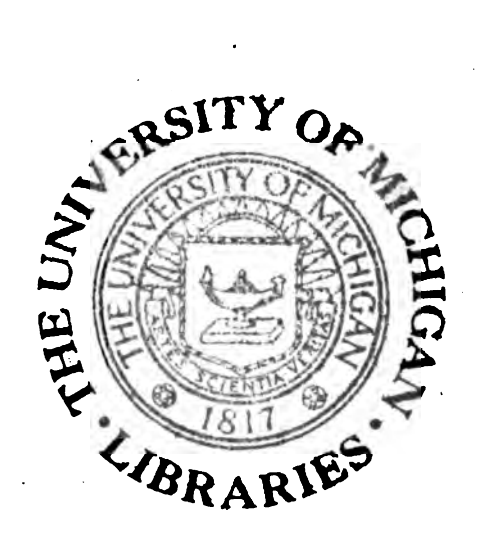


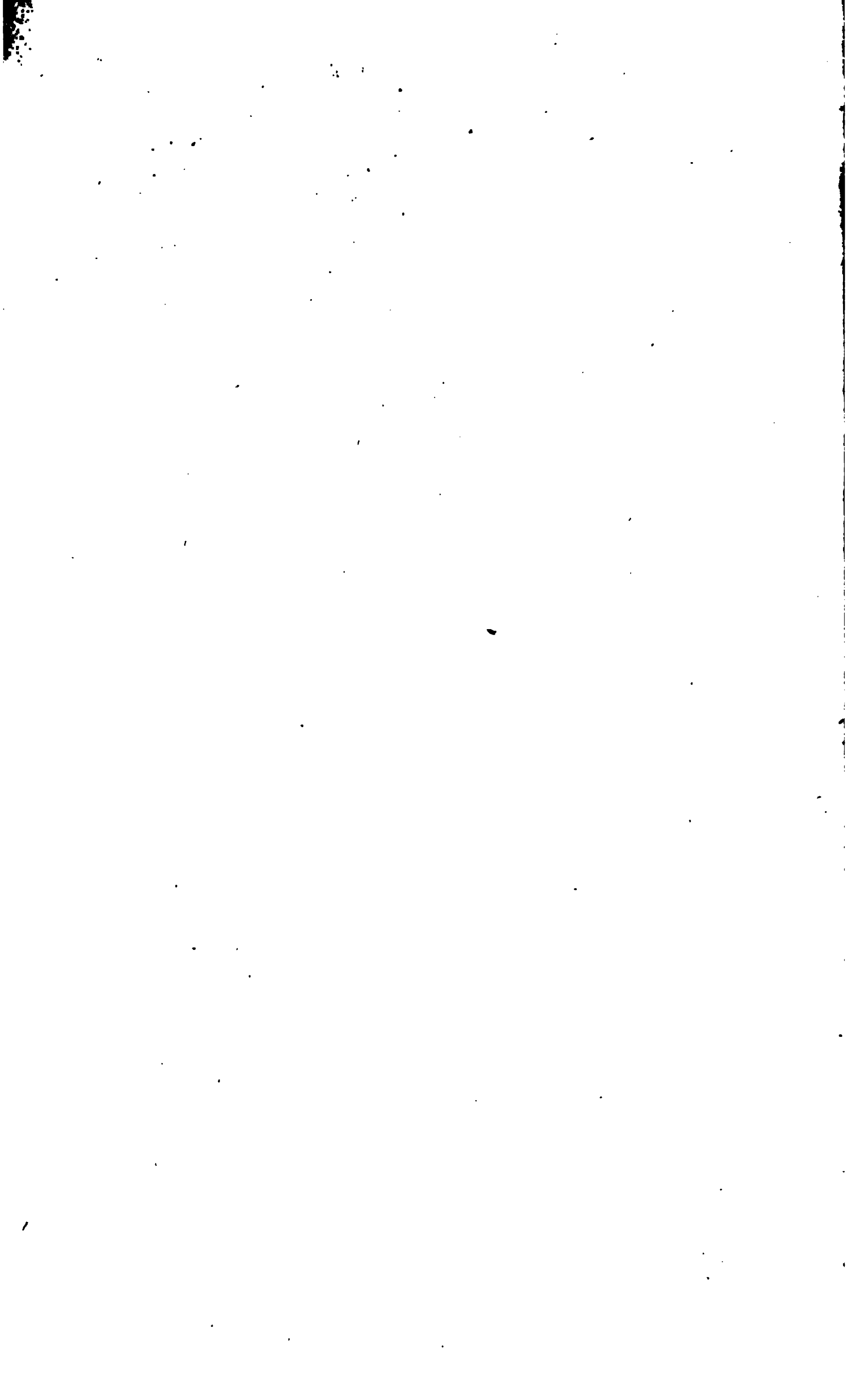

THE UNIVERSITY OF MICHIGAN
LIBRARIES
THE UNIVERSITY OF MICHIGAN
ARTES SCIENTIA VERITAS
1817

No. 556.

C. Johnson

Anna Plads

Carl J. Ollesen



LEHRBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

CH. GERHARDT.

DEUTSCHE ORIGINALAUSGABE

VOM

VERFASSER BESORGT

UNTER MITWIRKUNG VON

Dr. RUDOLF WAGNER

KÖNIGL. PROFESSOR DER CHEMIE IN NÜRNBERG.

ZWEITER BAND.

LEIPZIG

VERLAG VON OTTO WIGAND.

1854.

Inhalt.

Essigsäurereihe.

V. Weinsäuregruppe.

VI. Citronensäuregruppe.

VII. Schleimsäuregruppe.

VIII. Mekonsäuregruppe.

Propionsäurereihe.

I. Aethylgruppe.

II. Allylgruppe.

III. Propionsäuregruppe.

IV. Angelicasäuregruppe.

V. Bernsteinsäuregruppe.

VI. Zuckergruppe.

Buttersäurereihe.

I. Tritylgruppe.

II. Buttersäuregruppe.

Valeriansäurereihe.

I. Tetrylgruppe.

II. Valeriansäuregruppe.

III. Adipinsäuregruppe.

Capronsäurereihe.

I. Amylgruppe.

III. Fettsäuregruppe.

Rutinsäurereihe.

I. Nonylgruppe.

II. Rutinsäuregruppe.

Eilfte Reihe.

Laurinsäurereihe.

I. Laurinsäuregruppe.

Dreizehnte Reihe.

I. Cocinsäuregruppe.

Myristinsäurereihe.

I. Myristinsäuregruppe.

Fünfzehnte Reihe.

Palmitinsäurereihe.

I. Palmitinsäuregruppe.

II. Oelsäuregruppe.

Siebzehnte Reihe.

I. Cetylgruppe.

Essigsäurereihe.

V. *Weinsäuregruppe.*

§ 574. Die Hauptglieder dieser Gruppe sind:

die wasserfreie Weinsäure - $C_8 H_4 O_{10}$,

die Weinsäure $C_8 H_6 O_{12}$,

die Amide der Weinsäure { Tartramsäure $C_8 H_7 N O_{10}$, Tartramid $C_8 H_8 N_2 O_8$.

Vorstehenden Verbindungen schliessen sich zwei wenig bekannte Producte der Einwirkung der Wärme auf Weinsäure an, nämlich

die Pyroweinsäure $C_{10} H_8 O_8$,

die Pyrotraubensäure $C_6 H_4 O_6$.

Die Weinsäureverbindungen stehen mit den Essigsäureverbindungen im innigen Zusammenhange; wenn man Weinsäure bei höherer Temperatur mit überschüssigem Kalihydrat behandelt, so verwandelt es sich in ein Gemenge von essigsaurem und oxalsaurem Kali; eben so erhält man neben andern Producten auch Essigsäure, wenn man Weinsäure der trocknen Destillation unterwirft. Die umgekehrte Umwandlung ist bis jetzt noch nicht gelungen.

Die Metamorphose, die gewisse weinsaure Salze, namentlich der weinsaure Kalk in Gegenwart von Fermenten erleiden, verknüpft die Weinsäureverbindungen mit der Propionsäurereihe und wahrscheinlich auch mit der Buttersäurereihe.

Wasserfreie Weinsäure.

Zusammensetzung $C_8 H_4 O_{10}$.

§ 575. Es giebt zwei isomere Modificationen der wasserfreien Weinsäure; die eine ist löslich in Wasser, die andere ist darin unlöslich. Beide Modificationen werden durch die Einwirkung der Wärme auf Weinsäure erhalten [1]).

§ 576. Unlösliche wasserfreie Weinsäure. Frémy stellt sie auf folgende Weise dar: er bringt in eine Porcellanschale 15—20 Gramme gepulverte Weinsäure, und setzt die Schale in einen kleinen Ofen über einige glühende Kohlen; die Substanz schmilzt zuerst und verwandelt sich nach und nach in eine schwammige, weisse Masse. Die Operation darf nicht länger als 4—5 Minuten dauern. Die Masse wird aus der Schale entfernt, in ein Oelbad gebracht und darin einige Augenblicke bis auf 150° erwärmt. Sie wird mit kaltem Wasser gewaschen, zwischen Fliesspapier ausgepresst und im leeren Raume getrocknet.

Nach Laurent und Gerhardt geht hierbei die lösliche wasserfreie Weinsäure einfach durch Andersgruppirung der Moleküle in die unlösliche Modification über.

Das Product ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; wenn es einige Stunden mit Wasser in Berührung bleibt, so verwandelt es sich in eine Gallerte und endlich in gewöhnliche Weinsäure.

Diese Umwandlung geht in siedendem Wasser schnell vor sich. Kalilösung wirkt ähnlich. Unlösliche wasserfreie Weinsäure absorbirt Ammoniakgas unter Wärmeentwickelung.

Die Paraweinsäure giebt durch die Einwirkung der Wärme ein der unlöslichen wasserfreien Weinsäure ähnliches Product.

§ 577. Lösliche wasserfreie Weinsäure, Tartrelsäure, Isotartrinsäure. Man stellt sie dar, indem man Weinsäure in einer Schale über offenem Feuer einige Minuten lang erhitzt, bis sie sich in eine schwammige Masse umgewandelt hat.

---

1) Frémy (1838), Ann. de Chim. et de Phys. LXVIII. p. 372; Ann. der Chem. u. Pharm. XXIX. p. 142; Journ. f. prakt. Chem. XVI. p. 321; Laurent und Gerhardt, Compt. rend. des trav. de Chim. 1849 p. 1; Journ. f. prakt. Chem. XLVI. p. 360; Liebig und Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 508. —

Sie erscheint als eine gelbliche zerfliessliche Substanz, deren Lösung sauer reagirt.

Wenn man sie in einem Oelbade längere Zeit bei 180° erhitzt, so geht sie, ohne ihr Gewicht zu verändern, in unlösliche wasserfreie Weinsäure über.

Ihre wässrige Lösung verwandelt sich beim Sieden erst in Metaweinsäure und endlich in Weinsäure.

Wenn man lösliche wasserfreie Weinsäure mit einem wässrigen Alkali zusammenbringt, so bildet sich sofort isoweinsaures Salz. Ihre Lösung wird durch Kalkwasser getrübt.

§ 578. Die lösliche wasserfreie Weinsäure ist in so fern bemerkenswerth, als sie fähig ist Metall gegen Wasserstoff einzutauschen und dadurch Salze zu bilden (die *tartrelsauren Salze* von Frémy), welche die Formel

$$C_8 H_3 M O_{10}$$

haben und die Zusammensetzung der zweifach weinsauren Salze, *minus* 2 H O besitzen.

Man erhält diese Salze in Gestalt von Syrupen, wenn man die Lösung von wasserfreier Weinsäure in die Lösung eines essigsauren Salzes giesst. Das Kalk-, Baryt- und Strontiansalz sind in Wasser und Alkohol unlöslich; sie werden beim Sieden mit Wasser zersetzt; es bildet sich weinsaures oder metaweinsaures Salz, so wie freie Weinsäure oder Metaweinsäure. Salpetersaurer Baryt wird durch eine Lösung von wasserfreier Weinsäure nicht gefällt.

Das Barytsalz, $C_8 H_3 Ba O_{10}$ wird in Gestalt eines in Wasser unlöslichen Syrups gefällt.

Das Strontiansalz, $C_8 H_3 Sr O_{10}$ ist dem Barytsalz vollkommen ähnlich.

Das Kalksalz enthält $C_8 H_3 Ca O_{10}$. Es ist das pechartige Salz, das von Braconnot[1]) durch Erhitzen der Weinsäure bis über ihren Schmelzpunkt, und Sättigen der Lösung dieses Productes mit Kreide dargestellt worden ist. Laurent und Gerhardt stellen dieses Salz im reinen Zustande auf folgende Weise dar: Man stellt eine concentrirte Lösung von wasserfreier Weinsäure dar, und lässt dieselbe tropfenweise in eine concentrirte Lösung von essigsaurem

---

1) Braconnot (1831), Ann. de Chim. et de Phys. XLVIII. p. 299; Poggend. Annal. XXVI. p. 322.

Kalk oder von Chlorcalcium, die man etwas im Ueberschusse hält, fallen und rührt fortwährend mit einem Glasstab um; die Flüssigkeit wird abgegossen und der Niederschlag schnell mit Alkohol gewaschen. Der anfangs syrupartige Niederschlag wird unter dem Einflusse des Alkohols in wenig Augenblicken fest; er ist in Wasser vollkommen unlöslich. Diese Unlöslichkeit ist so gross, dass ein Tropfen lösliche wasserfreie Weinsäure eine sehr verdünnte Lösung von essigsaurem Kalk selbst dann noch trübt, wenn sie durch gewöhnliches weinsaures Ammoniak nicht mehr gefällt wird.

Das Bleisalz, $C_8 H_3 Pb O_{10}$ ist ein in Wasser und Alkohol unlöslicher Niederschlag, den man erhält, wenn man wasserfreie Weinsäure in eine überschüssige Lösung von essigsaurem Bleioxyd giesst. Der Niederschlag wird während des Waschens schnell sauer und verwandelt sich in metaweinsaures oder weinsaures Bleioxyd.

Wenn man lösliche wasserfreie Weinsäure mit überschüssiger Bleiglätte mischt und das Gemenge bis auf 150° erhitzt, so entwickelt sich eine Quantität Wasser, welche ziemlich der entspricht, die nothwendig ist, um wasserfreie Weinsäure in das Bleisalz $C_8 H_2 Pb_2 O_{10}$ überzuführen. Es scheint demnach, als ob die Salze, die man durch Giessen von wasserfreier Weinsäure in essigsaure Salze erhält, saure Salze seien, während das vorstehende Salz ein neutrales Salz ist. Diese Anschauungsweise findet in der Zusammensetzung mehrerer weinsaurer Salze bei 200°, namentlich weinsaurer Antimonoxydsalze eine Stütze; diese Salze verlieren in der That bei 200° dieselbe Menge Wasser (2 HO), als die Weinsäure bei ihrem Uebergange in wasserfreie Weinsäure (siehe § 595, Weinsaures Antimonoxyd).

Weinsäure.

Zusammensetzung $C_8 H_6 O_{12} = C_8 H_4 O_{10}, 2 HO$.

§ 579. Es giebt mehrere Säuren, die bei gleicher Zusammensetzung und gleichem chemischen Verhalten, sich und ihre Salze durch gewisse physikalische Eigenschaften wie Krystallform, Rotationsvermögen, Löslichkeit und Pyroelektricität von einander unterscheiden.

Die *Weinsäure* und ihre Salze geben hemiëdrische Krystalle

und wirken auf die Polarisationsebene. Sie erscheint in zwei Modificationen, die sich durch den hemiëdrischen Charakter und durch die Richtung des Drehungsvermögens unterscheiden; wir nennen sie *rechte* und *linke Weinsäure*[1]). Beide Modificationen haben die grösste Aehnlichkeit mit einander, sie haben dasselbe Aussehn, dieselbe Löslichkeit, dasselbe specifische Gewicht, die eine aber lenkt die Polarisationsebene nach rechts, die andere in gleicher Stärke nach links ab. Ihre Krystallformen sind auch in allen Theilen identisch, sie sind aber nicht congruent, d. h. die Krystallform der einen Modification ist die symmetrische Form der andern Modification; der Krystall der rechten Säure giebt in dem Spiegel ein Bild, das genau die Form der linken Säure ist.

Die *Paraweinsäure* und ihre Salze sind hemiëdrisch und ohne Drehungsvermögen. Man erhält sie durch directe Verbindung der rechten Weinsäure mit der linken; sie zerfällt von Neuem in diese beiden Säuren, wenn man ein Doppelsalz mit Natron und Ammoniak, oder ein Salz mit gewissen organischen Basen wie mit Cinchonin oder Chinin darstellt.

Die *inactive Weinsäure* ist ohne Drehungsvermögen und kann nicht wie die Paraweinsäure in rechte und linke Weinsäure gespalten werden. Sie bildet sich bei der Einwirkung der Wärme auf gewisse paraweinsaure Salze.

Die *Metaweinsäure* und *Isoweinsäure* endlich sind zerfliessliche Körper, die sich beim Schmelzen von freier rechter Weinsäure bilden. Ihre optischen Eigenschaften sind noch nicht bekannt. Ihre Salze unterscheiden sich von den weinsauren und paraweinsauren Salzen durch ihre Krystallform und durch ihre grössere Löslichkeit. Die neutralen metaweinsauren Salze haben genau die Zusammensetzung der neutralen weinsauren und paraweinsauren Salze; während die neutralen isoweinsauren Salze die Zusammensetzung der zweifach weinsauren Salze besitzen. Sowohl die metaweinsauren, als auch die isoweinsauren Salze gehen in der Wärme bei Gegenwart von Wasser leicht in gewöhnliche weinsaure Salze über.

§ 580. *Weinsäure* $G_8 H_6 O_{10}$. Es ist angegeben worden, dass

---

1) Pasteur, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXIV. p. 442; XXVIII. p. 56; Compt. rend. XXV. p. 176; XXXVII. p. 162; XXXVIII. p. 437; Ann. der Chem. und Pharm. LXXII. p. 164.

man zwischen der rechten und der linken Weinsäure zu unterscheiden hat; die rechte Weinsäure ist die gewöhnliche, schon längst bekannte Weinsäure. Beide Weinsäuren sind durchaus gleich, bis auf die Hemiëdrie und die Richtung des Drehungsvermögens. Es bedarf jedoch des Zusatzes, dass diese Identität nur so lange existirt, als beide Säuren mit gegen das polarisirte Licht inactiven Substanzen verbunden sind. So wie man aber diese Säuren und ihre Derivate mit Körpern zusammenbringt, die auf das Drehungsvermögen irgend eine Wirkung ausüben, so hört sogleich alle Identität auf. Die entsprechenden Verbindungen haben nicht mehr dieselbe Zusammensetzung, dieselbe Löslichkeit, und verhalten sich bei höherer Temperatur durchaus verschieden.

So giebt die rechte Weinsäure mit Asparagin sehr leicht eine krystallisirbare Verbindung, während die linke Asparaginsäure damit nur eine syrupähnliche, nicht krystallisirbare Flüssigkeit bildet. Das rechte zweifach weinsaure Ammoniak verbindet sich nach dem Verhältniss der Aequivalente mit dem activen zweifach äpfelsauren Ammoniak, während das linke zweifach weinsaure Ammoniak mit dem genannten Salze keine Verbindung eingeht. Das rechte neutrale weinsaure Cinchonin enthält 4 At. Wasser, löst sich leicht in absolutem Alkohol, verliert sein Wasser und beginnt schon bei 100° sich zu färben, während das linke weinsaure Cinchonin nur 1 At. Wasser enthält, sich äusserst wenig in Alkohol löst, sein Wasser auch bei 100° verliert, aber eine Temperatur von 140° ertragen kann, ohne sich zu färben. Das linke und rechte weinsaure Chinin, Brucin und Strychnin zeigen ähnliche Verschiedenheiten.

§ 581. *α*) R e c h t e W e i n s ä u r e, Dextroracemsäure. Marggraf, Duhamel, Rouelle jun. und andere Chemiker nahmen in dem Weinstein eine eigenthümliche Säure an, aber es gelang erst Scheele im Jahre 1770, die Weinsäure aus dem Weinstein zu isoliren [1]).

Die älteren Chemiker, namentlich Van Helmont, wussten, dass der sich aus dem Wein absetzende Weinstein schon in den Weinbeeren enthalten sei. Die Untersuchungen der neuern Chemie zeigten die ausserordentliche Verbreitung der Weinsäure in dem

---

1) R e t z i u s und S c h e e l e, Abhandlungen der Schwedischen Akademie 1770; R i c h t e r, Neuere Gegenst. VI. p. 39; T h é n a r d, Ann. de Chim. XXXVIII. p. 30.

Pflanzenreiche. Sie findet sich in der That eben so häufig als die Citronensäure und Aepfelsäure; ihre Gegenwart, im freien Zustande oder als Kali- und Kalksalz, ist nachgewiesen worden in den Tamarinden, den unreifen Vogelbeeren, der Krappwurzel, den Kartoffeln, den Erdäpfeln, dem Sauerklee, den Gurken, den Maulbeeren, der Ananas, dem schwarzen Pfeffer, dem Schöllkraut etc.

Man stellt die Weinsäure durch Zersetzen des weinsauren Kalkes mit Schwefelsäure dar. Zu diesem Zwecke behandelt man eine Lösung von *Cremor tartari* (zweifach weinsaurem Kali) mit Kreide, wodurch sich unlöslicher weinsaurer Kalk und neutrales weinsaures Kali bildet; man bringt das Gemenge auf ein Filter und mischt die Lösung des neutralen weinsauren Kalis mit Chlorcalcium, um alle Weinsäure als unlösliches Kalksalz zu fällen.

Die beiden Kalkniederschläge werden vereinigt und mit einer entsprechenden Menge verdünnter Schwefelsäure gekocht; darauf dampft man die filtrirte Flüssigkeit bei gelinder Wärme bis zur Syrupsconsistenz ein. Ein Ueberschuss von Schwefelsäure befördert die Krystallisation.

Die Krystallform der Weinsäure gehört dem monoklinoëdrischen Systeme an[1]). Gewöhnliche Combination $0P . \infty P \infty . + P \infty . - P \infty . (P \infty) . \infty P$; seltner die Flächen $-P$ und $(\frac{1}{2} P \infty)$. Neigung der Flächen $\infty P \infty : -P \infty = 145^0\ 32'$; $\infty P \infty : 0P = 100^0\ 32'$; $0P : -P \infty = 135^0\ 0'$; $0P : +P \infty = 122^0\ 30'$; $\infty P \infty : \infty P = 134^0\ 30'$; $0P : (P \infty) = 128^0\ 32'$; $(P \infty) : (P \infty) = 102^0 54'$. Verhältniss der Axen, Orthodiagonale a: Klinodiagonale b: Hauptaxe c = 0,7845 : 1 : 0,8054. Axenwinkel = $79^0\ 43'$. Leichter und sehr glänzender Blätterdurchgang parallel zu $0P$. Die Krystalle sind oft hemiëdrisch: die Flächen ∞P sind alsdann auf der einen Seite durch die Entwickelung der Flächen $(P \infty)$ gänzlich verdrängt, während auf der anderen Seite diese Flächen weniger entwickelt sind, und die Flächen ∞P hervortreten lassen; häufiger jedoch finden sich die Flächen ∞P links und rechts, nur sind sie auf der einen Seite mehr ausgebildet. Endlich, obwohl in selt-

---

1) De la Provostaye, Ann. de Chim. et de Phys. (3) III. p. 131; Pasteur, ibid. XXVIII. p. 66. Siehe ferner Péclet, Ann. de Chim. et de Phys. XXXI. p. 78; Hankel, Poggend. Annal. XLIX. p. 500; Bernhardi, Trommsdorff's neues Journ. VII. p. 240; E. Wolff, Journ. für prakt. Chem. XXVIII. p. 138.

nen Fällen sind die Krystalle vollkommen holoëdrisch, und die Flächen ∞ P haben gleiche Dimensionen rechts und links.

Die Krystalle der Weinsäure sind farblos; ihr specifisches Gewicht = 1,75; sie verändern sich nicht an der Luft und enthalten kein Krystallwasser; sie sind leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Ihre wässrige Lösung schimmelt mit der Zeit. Nach Osann[1]) enthalten die wässrigen Lösungen von verschiedenem spec. Gew. folgende Mengen krystallisirter Weinsäure:

Spec. Gewicht der Lösung.	In 100 Theilen Lösung an krystallisirter Säure:
1,274	54,42
1,208	40,00
1,174	34,24
1,155	30,76
1,122	25,00
1,109	22,27
1,068	14,28
1,023	5,00
1,008	1,63.

Die Lösung der Weinsäure lenkt die Polarisationsebene[2]) nach rechts ab; die Ablenkung (α) = + 9° 6′ bis 21°; das Drehungsvermögen nimmt mit der Temperatur ab.

Die Weinsäure ist im hohen Grade pyroelektrisch. Durch jedes Mittel, durch das man überhaupt Elektricität nachweisen kann, ist man im Stande zu zeigen, dass die Weinsäurekrystalle sich beim Erhitzen oder beim Abkühlen mit beiden Arten von Elektricitäten laden.

Mit einem sehr empfindlichen Elektroskop kann man schon erkennen, dass die Wärme der Hand Pole anzeigt. Beim Abkühlen ladet sich die rechte Seite der Krystalle mit positiver, die linke Seite mit negativer Elektricität; beim Erhitzen findet das Entgegengesetzte statt.

Eine Lösung von Weinsäure fällt Kalk-, Strontian- und Barytwasser; so wie essigsaures Bleioxyd weiss; mit Chlorbaryum, Chlorstrontium und Chlorcalcium giebt sie aber keine Niederschläge.

---

1) Osann, Karsten's Archiv, III. p. 204 und 269; V. p. 107. (Die Temperatur, bei welcher die Dichte bestimmt worden ist, findet sich nicht angegeben.)

2) Biot, Ann. de Chim. et de Phys. X. p. 316, 385; XI. p. 82.

Wenn sie im Ueberschuss mit einem Kalisalz gemengt wird, so bildet sich besonders beim starken Schütteln der Lösung, ein weisser krystallinischer Niederschlag von zweifach weinsaurem Kali (Cremor tartari). Diese Reaction gelingt nicht, wenn das Kalisalz sehr verdünnt ist.

Die Krystalle der Weinsäure[1]) schmelzen zwischen 170—180° und verwandeln sich in die isomere Metaweinsäure (§ 584); wenn man sie längere Zeit im geschmolzenen Zustande erhält, so bildet sich die Isoweinsäure (§ 585); auf diese Umwandlung folgt aber unmittelbar Wasserverlust und die Bildung der löslichen Modification der wasserfreien Weinsäure. Bei noch höherer Temperatur findet eine tiefer gehende Zersetzung statt, die zur Bildung von Pyroweinsäure (§ 621) und von Pyrotraubensäure (§ 626) Veranlassung giebt.

Bei Zutritt der Luft erhitzt, bläht sich die Weinsäure auf, entzündet sich und verbrennt unter Verbreitung eines Geruches nach gebranntem Zucker. Wenn man sie mit fein zertheiltem Platin mengt und in einem Strome Sauerstoff erwärmt, so fängt sie an, bei 160° Kohlensäure und Wasser zu bilden; die Zersetzung ist schon unter 250° beendigt.

Wenn man Weinsäure in einer grossen Menge concentrirter oder besser rauchender Schwefelsäure auflöst, und die Lösung langsam erhitzt, so entwickelt sich ein Gemenge von 4 Volumen Kohlenoxyd und 1 Volumen schwefliger Säure, ohne Spur von Kohlensäure; jedoch gegen das Ende der Operation sieht man immer Kohlensäure sich bilden. In Lösung bleibt eine Verbindung, welche die Elemente der Schwefelsäure enthält.

Wenn man aus Weinsäure, Mennige und Wasser einen Brei bildet, so verliert die Mennige ihre Farbe und man bemerkt einen starken Geruch nach Ameisensäure. Beim Sieden von Weinsäure oder einem weinsauren Salz mit Bleisuperoxyd bildet sich ameisensaures Bleioxyd und Kohlensäure.

---

1) Ueber die Veränderungen der Weinsäure in der Wärme siehe: Frémy, Ann. de Chim. et de Phys. LXVIII. p. 367; (3) XXXI. p. 329; Ann. der Chem. u. Pharm. XIX. p. 197; XXIX. p. 142; LXXVIII. p. 297; Journ. f. prakt. Chem. XVI. p. 321; Pharm. Centralbl. 1851 p. 937; Liebig und Kopp's Jahresber. 1851 p. 408; Laurent und Gerhardt, Compt. rend. de trav. des Chim. 1849 p. 1 und 97; Journ. f. prakt. Chem. XLVI. p. 360; Laurent, Compt. rend. XXXV. p. 742.

Nach Frémy wandelt sich die Weinsäure um, ohne Wasser zu verlieren.

Ein Gemenge von gleichen Theilen Weinsäure und zweifach chromsaurem Kali mit etwas Wasser erhitzt sich fast bis zum Sieden, und giebt eine dunkelbraungrüne, fast schwarze Flüssigkeit, die Ameisensäure enthält.

Eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wird in der Siedehitze durch Weinsäure reducirt. Dasselbe geschieht auch mit einer Lösung von Goldchlorid und Platinchlorid.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat verwandelt sich die Weinsäure in ein Gemenge von essigsaurem und oxalsaurem Kali, denn:

1 Molek. Weinsäure $C_8 H_6 O_{12}$ = { 1 Molek. Essigsäure $C_4 H_4 O_4$. / 1 Molek. Oxalsäure $C_4 H_2 O_8$.

$C_8 H_6 O_{12}$.

Concentrirte Salpetersäure verwandelt die Weinsäure in Nitroweinsäure (§ 616); durch eine weitere Reaction kann letztere in Oxalsäure und in eine andere Säure (§ 617) verwandelt werden, welche mit der Aepfelsäure homolog zu sein scheint.

Durch Chlor wird eine Weinsäurelösung kaum angegriffen. Nach dem Sättigen mit Kali verhält sich die Weinsäure ganz anders gegen Brom als die Citronensäure; es bildet sich nur Bromkalium und zweifach weinsaures Kali, sodann ist die Einwirkung beendigt. Man kann deshalb das Brom zum Erkennen kleiner Mengen von Citronensäure, wenn sie mit Weinsäure gemischt ist, benutzen, da die Citronensäure durch die Bildung von Bromoform charakterisirt ist (Cahours).

Man wendet die Weinsäure in den Kattundruckereien als Enlevage zu denselben Zwecken als die Oxal-, Aepfel- und Citronensäure an. Man benutzt sie ferner zur Fabrikation kühlender Getränke.

§ 582. β) Linke Weinsäure, Laevoracemsäure[1]). Das Material, das man zur Darstellung der linken Weinsäure benutzt, ist das traubensaure Natron-Ammoniak.

Wenn man gleiche Gewichtstheile Traubensäure mit Natron und mit Ammoniak sättigt und die neutralen Flüssigkeiten mischt, so setzt sich beim Erkalten oder beim freiwilligen Verdunsten das Doppelsalz in schönen Krystallen ab, die nach 2—3 Tagen oft mehrere Centimeter Länge und Dicke haben. Bei aufmerksamer Prüfung eines

1) Pasteur, a. a. O. u. Journ. f. prakt. Chem. L. p. 100.

jeden der sich absetzenden Krystalle fand Pasteur zwei Arten von Krystallen, von denen die einen eine Hemiëdrie nach rechts, die andere aber nach links zeigen; sie haben aber genau dasselbe Gewicht, gleichviel zu welcher Zeit der Krystallisation sie aus der Flüssigkeit erhalten wurden. Die Auflösung der nach rechts hemiëdrischen Krystalle lenkt die Polarisationsebene nach rechts, die der nach links hemiëdrischen Krystalle nach links, und zwar beide in gleicher Stärke ab, so dass abgesehen von der Lage der hemiëdrischen Flächen, beide Arten von Krystallen in jeder Beziehung vollkommen identisch sind. Um diese beiden Salze von einander zu trennen, muss man jeden Krystall für sich prüfen, dessen hemiëdrischen Charakter beobachten und alle diejenigen zu einander legen, deren hemiëdrische Flächen einerlei Richtung haben.

Wenn man diese Salze getrennt krystallisiren lässt, so wird der hemiëdrische Charakter beibehalten; die Lösung des linken weinsauren Salzes giebt keinen Krystall, der rechts hemiëdrische Flächen trägt und umgekehrt.

Um die entsprechenden Säuren darzustellen, behandelt man die Lösung der Krystalle mit einem Barytsalz, oder besser noch mit salpetersaurem Bleioxyd. Der erhaltene Bleiniederschlag ist gallertartig und wird besonders in der Wärme bald krystallinisch.

Das rechte weinsaure Bleisalz giebt beim Behandeln mit Schwefelsäure bei gelinder Temperatur gewöhnliche rechte Weinsäure mit allen physikalischen, optischen und pyroelectrischen Eigenschaften.

Eben so giebt das linke Bleisalz die linke Weinsäure, welche beim langsamen Verdunsten der Lösung, besonders wenn letztere mit Schwefelsäure gemischt ist, in grossen, wasserhellen, sehr deutlichen Krystallen sich abscheidet. Zwischen der rechten und der linken Weinsäure lässt sich kein Unterschied, als der der Hemiëdrie und der Richtung der Ablenkung der Polarisationsebene auffinden. Kantenwinkel, Aussehen, Löslichkeit, specifisches Gewicht, chemische Eigenschaften, Zusammensetzung, alles ist bei beiden Säuren gleich; die Krystallform der einen ist aber die symmetrische Form der anderen.

Neuerdings ist es Pasteur [1]) gelungen, die Traubensäure mit

---

1) Pasteur, Compt. rend. XXXVII. p. 162; Pharm. Centralblatt 1853 p. 615.

Hülfe von traubensaurem Cinchonicin und Chinicin zu spalten. Bereitet man z. B. traubensaures Cinchonicin[1]), so besteht die erste Krystallisation meist in einem Salze der linken Weinsäure, das Salz der rechten bleibt in der Mutterlauge. Ganz ähnlich ist es mit dem Chinicin, nur krystallisirt hier umgekehrt das Salz der rechten Weinsäure, und es bleibt das der linken in der Mutterlauge.

Wenn man concentrirte Lösungen von rechter und von linker Weinsäure mit einander mischt, so bilden sich, unter durch die Hand wahrnehmbarer Wärmeentwickelung, reichliche Krystalle von Traubensäure.

§ 583. Paraweinsäure, Traubensäure, $C_8H_6O_{12} + 2Aq$. Diese Säure wurde 1822 von Kestner, einem Fabrikanten von Weinsäure zu Thann (Ober-Rhein) entdeckt. Sie findet sich fertig gebildet im Weinstein. Man findet sie in kleiner Menge in den rohen Weinsteinen Oesterreichs, Ungarns, Frankreichs (von Saintonge) und namentlich in den italienischen Weinsteinsorten[2]). Es ist schon angeführt worden, auf welche Weise sich die Traubensäure durch Verbindung der rechten mit der linken Weinsäure bildet; sie entsteht ferner bei der Einwirkung der Wärme auf Weinsäureäther, so wie auf Verbindungen der rechten oder linken Weinsäure mit gewissen organischen Basen wie mit Chinin und Cinchonin. Man verdankt Pasteur die Entdeckung dieser interessanten Umwandelungen.

Die Traubensäure sammelt sich bei der Raffination des Weinsteins in der Mutterlauge an. Man behandelt die Mutterlauge mit Kreide und zersetzt das entstandene unlösliche Kalksalz mit Schwefelsäure wie bei der Darstellung der Weinsäure; beim Abdampfen der sauren Lösung erhält man Krystalle von Weinsäure und Traubensäure. Gewöhnlich, wenn das Product zum grössten Theile aus Weinsäure besteht, setzt sich die Weinsäure in den Krystallisirgefässen in Gestalt grosser Krystalle ab, deren hohle Stellen mit kleinen Krystallen von Traubensäure angefüllt sind, welche auf den

---

1) Unter Cinchonicin und Chinicin versteht Pasteur (Compt. rend. XXXVII. p. 110; Pharm. Centralbl. 1853 p. 611) organische Basen, die aus dem Cinchonin und Chinin durch Erhitzen entstehen, und sich von diesen Basen hauptsächlich durch ihr Verhalten gegen das polarisirte Licht unterscheiden. W.

2) Ueber den Ursprung der Traubensäure siehe Compt. rend. (1853) XXIX. p. 526 und 557; XXXVI. p. 17, 18 und 19; Pharm. Centralbl. 1853 p. 92.

voluminösen, wasserhellen Krystallen der Weinsäure mit weisser Farbe hervortreten. Man braucht diese Nadeln nur aus Wasser umzukrystallisiren (die Traubensäure ist in einer concentrirten Lösung von Weinsäure nur wenig löslich), um beim Abdampfen grosse Krystalle von Traubensäure zu erhalten.

Um Traubensäure aus weinsaurem (rechten oder linken) Cinchonin darzustellen, setzt man dieses Salz einer sich steigernden Temperatur aus. Es bildet sich zuerst weinsaures Cinchonicin; wenn man fortfährt, zu erhitzen, verändert sich das Cinchonicin, verliert Wasser, färbt sich und geht in Cinchonidin über. Die Weinsäure verändert sich ihrerseits auch und nach 5—6stündigem Erhitzen bei einer Temperatur von 170° ist ein Theil der Weinsäure in Traubensäure übergegangen. Man zerbricht das Gefäss und behandelt die darin enthaltene schwarze, harzige Masse wiederholt mit siedendem Wasser; nach dem Erkalten setzt man zu der filtrirten Flüssigkeit überschüssiges Chlorcalcium, wodurch traubensaurer Kalk gefällt wird, aus welchem man leicht die Traubensäure darstellen kann.

Die Traubensäure unterscheidet sich von der Weinsäure durch folgende Eigenschaften: Sie ist weniger löslich in Wasser; sie braucht 5,7 Th. Wasser von 15°, und 48 Th. Alkohol von 0,809 bei gewöhnlicher Temperatur. Sie krystallisirt mit 2 At. Wasser, das sie bei 100° verliert, während die Weinsäure wasserfrei krystallisirt.

Lösungen von salpetersaurem Kalk, schwefelsaurem Kalk und Chlorcalcium werden durch Traubensäure gefällt; das so entstandene Kalksalz löst sich in Salzsäure und wird aus dieser Lösung durch Ammoniak wieder gefällt; durch Weinsäure werden Kalksalze nicht gefällt. Die Lösung der Traubensäure übt keine Wirkung auf die Polarisationsebene aus.

Die Krystallform der Traubensäure ist auch gänzlich von der der Weinsäure verschieden; sie gehört dem triklinoëdrischen Systeme an (De la Provostaye). Vorherrschende Formen $\infty\,,{'P}$. $\infty\bar{P}\infty$. $\infty P'\!,$. $\infty\breve{P}\infty$. $,\bar{P}'\infty$. $,\bar{P},\infty$. $'\breve{P},\infty$, zuweilen mit $0P$. P'. $,\breve{P}'\infty$. Neigung der Flächen $'\breve{P},\infty : \infty\breve{P}\infty = 128^\circ\,33'$; $'\bar{P}'\infty : \infty\bar{P}\infty \doteq 123^\circ\,32'$; $\infty\,,'P : \infty\breve{P}\infty = 110^\circ\,45'$; $\infty\,,'P : \infty\bar{P}\infty = 129^\circ\,51'$: $\infty\bar{P}\infty : \infty P' = 152^\circ\,54'$; $\infty P,'$:

$\infty\check{P}\infty = 146^\circ\,30'$; $'\bar{P}'\infty : ,\bar{P},\infty = 111^\circ\,57'$; $'\bar{P}'\infty : \infty P, = 113^\circ\,32'$; $'\check{P},\infty : \infty,'P = 107^\circ\,28'$; $'\bar{P}'\infty : \infty\check{P}\infty = 84^\circ\,26'$; $'\bar{P}'\infty : \infty,'P = 120^\circ\,32'$. Verhältniss der Axen $a:b:c = 0{,}48434:1:0{,}80602$. Axenwinkel $\alpha = 120^\circ$; $\beta = 96^\circ\,19'$; $\gamma = 76^\circ\,5'$.

In der Wärme verhält sich die Traubensäure ebenso wie die Weinsäure; nachdem sie ihr Krystallwasser verloren, bleibt sie bei 200° unverändert; bei höherer Temperatur aber verändert sie sich und giebt eine oder zwei isomere Säuren, sodann ein Product von der Zusammensetzung der wasserfreien Weinsäure. Diese Metamorphosen sind noch nicht gründlich untersucht; es ist übrigens gewiss, dass sich die Traubensäure zuerst verändert, ohne Wasser zu verlieren. Beim Schmelzen erhält man eine Säure, welche der Metaweinsäure analog zu sein scheint. In der That bildet die geschmolzene Traubensäure mit Ammoniak ein saures Salz, dessen Anblick unter dem Mikroskop von dem der unveränderten Säure verschieden ist.

Das chemische Verhalten der Traubensäure ist dem der Weinsäure gleich.

Es ist schon oben (Seite 13) gesagt worden, dass man die Traubensäure in rechte und in linke Weinsäure spalten kann.

§ 584 *α*. **Inactive Weinsäure** [1]. Wenn man traubensaures Cinchonin längere Zeit bei 170° erhitzt, so verwandelt sich ein guter Theil der Traubensäure in inactive Weinsäure.

Dieselbe Säure bildet sich auch neben der Traubensäure beim Erhitzen von weinsaurem Cinchonin. Wenn man nach dem Zusetzen von Chlorcalcium (Seite 7) sogleich filtrirt, um den traubensauren Kalk abzuscheiden, so sieht man innerhalb 24 Stunden eine neue Krystallisation sich bilden, welche aus reinem inactiven weinsauren Kalk besteht.

Die inactive Weinsäure krystallisirt vollkommen, ist ohne Wirkung auf das polarisirte Licht und lässt sich nicht wie die Traubensäure in rechte und linke Weinsäure spalten.

---

1) Pasteur (1853), Compt. rend. XXXVII. p. 162; Pharm. Centralbl. 1853. p. 614.

Sie bildet Salze, die, was die Schönheit der Form anbelangt, den weinsauren und traubensauren Salzen nicht nachstehen.

§ 584 β. Metaweinsäure [1]), $C_8 H_6 O_{12}$. Diese Modification der Weinsäure bildet krystallisirbare Salze, die sich von den gewöhnlichen weinsauren Salzen nur durch die Gestalt und grössere Löslichkeit unterscheiden. Sie wird einfach durch Schmelzen der Weinsäure erhalten. Wendet man eine fein gepulverte und im Wasserbade getrocknete Säure an, so dass dieselbe kein hygroskopisches Wasser enthalten kann, so findet bei der Umwandelung kein Gewichtsverlust statt. Zu diesem Zwecke bringt man ungefähr 1 Gr. in eine Röhre und diese dann in ein Oelbad, welches man nach und nach bis zum Schmelzen der Säure erhitzt; die Veränderung tritt in einigen Augenblicken zwischen 170—180° ein. Nach vollständigem Schmelzen nimmt man die Röhre aus dem Oelbade, da schon einige Grade über der angegebenen Temperatur die Säure Wasser zu verlieren beginnt. Die Eigenschaften der einfach geschmolzenen Säure sind folgende: Sie ist gummiartig, durchscheinend und sehr zerfliesslich; mit Ammoniak und Kali giebt sie saure Salze von anderer Krystallform als die entsprechenden zweifach weinsauren Salze; ihre Lösung fällt Kalksalze nicht; mit Ammoniak gesättigt, fällt sie dieselben nur in concentrirter Lösung, und selbst dann nur nach Verlauf einiger Zeit. Der Niederschlag ist in vielem Wasser löslich und besitzt eine andere Form als das entsprechende weinsaure Salz. Die glasartige Säure entglast sich beim gelinden und vorsichtigen Erhitzen und krystallisirt zum Theil; diese Entglasung geht auch mit der Zeit ohne Mithülfe von Wärme vor sich.

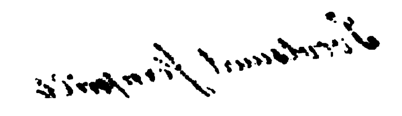
Biot [2]) hat gefunden, dass die geschmolzene Säure auf das polarisirte Licht einwirkt, und während sie noch heiss und flüssig ist, energisch nach rechts ablenkt; diese Wirkung nimmt nach und nach beim Erkalten und Festwerden der Säure ab, und bei 30° 5′ ist die Ablenkung der Polarisationsebene merklich nach links.

Die Metaweinsäure ist nicht die einzige in der einfach geschmolzenen Weinsäure enthaltene Säure, wenn das Schmelzen längere Zeit

---

1) Braconnot, Ann. de Chim. et de Phys. XLVIII. p. 299; Erdmann, Ann. der Chem. und Pharm. XXI. p. 9; Laurent und Gerhardt, Compt. rend. des trav. de Chim. 1849 p. 1 und 97; Journ. für prakt. Chem. XLVI. p. 360.

2) Biot, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXVIII. p. 351; XXIX. p. 35, 45, 341.



fortgesetzt worden ist. Im letzteren Falle findet sich ausserdem noch die Isoweinsäure darin.

§ 585. Isoweinsäure, Tartralsäure[1]), $C_8 H_6 O_{12}$. Wenn Weinsäure längere Zeit im Schmelzen erhalten wird, so bildet sich neben der Metaweinsäure eine andere isomere Modification, deren Quantität je nach der Dauer der Schmelzung grösser oder geringer ist.

Die so erhaltene Isoweinsäure ist durch die Zusammensetzung ihrer neutralen Salze bemerkenswerth, welche identisch mit der der zweifach weinsauren Salze ist. Das Kalksalz der Isoweinsäure ist syrupartig, nicht krystallisirbar, leicht löslich und neutral; seine Lösung zersetzt sich beim Sieden und verwandelt sich in Metaweinsäure und in metaweinsauren Kalk.

Metallderivate der Weinsäure. Weinsaure Salze.

§ 586. Die Weinsäure ist eine zweibasische Säure; sie bildet neutrale und saure Salze, deren Zusammensetzung durch folgende allgemeine Formeln ausgedrückt werden kann:

Neutrale weinsaure Salze $C_8 H_4 M_2 O_{12} = C_8 H_4 O_{10}, 2\,MO$,

Saure oder zweifach weinsaure Salze $C_8 H_5 M\ O_{12} = C_8 H_4 O_{10}, \left.\begin{matrix} MO \\ HO \end{matrix}\right\}$.

Man erhält mehrere weinsaure Salze durch Zersetzen der kohlensauren Salze durch eine wässrige Lösung von Weinsäure; die in Alkohol gelöste Weinsäure zersetzt die kohlensauren Salze nicht. Die weinsauren Salze sind in Alkohol unlöslich. Die wässrige und verdünnte Lösung der meisten weinsauren Salze bedeckt sich mit der Zeit mit Schimmel.

Die Lösung aller weinsauren Salze lenkt die Polarisationsebene ab; die meisten dieser Salze sind krystallisirbar; ihre Krystalle sind hemiëdrisch.

Die Alkalien bilden mit der Weinsäure in Wasser leicht lösliche Neutralsalze und in Wasser schwer lösliche saure Salze. Die neutralen Salze der meisten anderen Basen sind in Wasser wenig oder nicht löslich, werden aber durch Zusatz von Weinsäure löslich. Salz-

---

1) Frémy, a. a. O.; Laurent und Gerhardt, a. a. O.

säure und Salpetersäure lösen ebenfalls die in Wasser unlöslichen weinsauren Salze auf. Letztere, mit Ausnahme der weinsauren Silber- und Quecksilberverbindungen lösen sich auch in überschüssigem Kali und Natron auf. Ammoniak löst alle unlöslichen weinsauren Salze mit Ausnahme der Quecksilbersalze.

Wenn man zweifach schwefelsaures Ammoniak zu einer wässrigen oder sauren Lösung eines weinsauren Salzes setzt, so bildet sich nach einiger Zeit ein Niederschlag von zweifach weinsaurem Kali.

Beim Erhitzen an der Luft verbreiten die weinsauren Salze einen Geruch nach verbranntem Zucker.

Die von Pasteur beobachteten Beziehungen zwischen der Form, dem Rotationsvermögen und den chemischen Eigenschaften der rechten und der linken Weinsäure, finden sich auch bei allen Salzen dieser beiden Säuren. Alle chemischen Eigenschaften der rechten weinsauren Salze finden sich bis in das kleinste Detail auch bei den entsprechenden linken weinsauren Salzen. Einem jeden rechten weinsauren Salz entspricht ein linkes, welches sich von dem rechten nur durch die Lage der hemiëdrischen Flächen und die umgekehrte Richtung des Drehungsvermögens unterscheidet. Uebrigens findet vollkommene Identität der Flächenwinkel, des absoluten Werthes des Drehungsvermögens, des specifischen Gewichtes, der chemischen Zusammensetzung, der Löslichkeit, der optischen Eigenschaften, der doppelten Brechung u. s. w. statt.

Die Zusammensetzung der weinsauren Salze ist durch die Arbeiten von Berzelius, Dulk, Werther, Dumas und Piria[1]) ermittelt worden. De la Provostaye und Pasteur[2]) haben die Krystallform einer grossen Anzahl weinsaurer Salze bestimmt. Biot und Pasteur endlich haben die optischen Eigenschaften dieser Salze studirt.

§ 587. Weinsaures Ammoniak.

α) *Neutrales Salz*, $C_8 H_4 (N H_4)_2 O_{12}$. Man erhält es beim

---

1) Berzelius, Poggend. Ann. XIX. p. 305; XXXVI. p. 4; Dulk, Schweigger's Journ. LXIV. p. 180 und 193; im Auszug Annal. der Chemie und Pharm. II. p. 39; Werther, Journ. für prakt. Chem. XXXII. p. 383; Dumas und Piria, Ann. de Chim. et de Phys. (3) V. p. 353.

2) De la Provostaye, Ann. de Chim. et de Phys. (3) III. p. 129.

Abdampfen einer mit kohlensaurem Ammoniak gesättigten Lösung von Weinsäure in prismatischen Krystallen. Es ist leicht löslich in Wasser; die Krystalle verwittern an der Luft und verlieren Ammoniak.

Die Krystallform dieses Salzes gehört dem monoklinoëdrischen Systeme an [1]). Gewöhnliche Combination $+ P \infty$. 0 P. $\infty P \infty$. $(P \infty)$ mit den untergeordneten Flächen $\frac{+}{} P$. Neigung der Flächen $\infty P \infty : 0 P = 88^0 9'$; $0 P : + P \infty = 127^0 40'$; $\infty P \infty : + P \infty = 140^0 29'$; $(P \infty) : (P \infty) = 110^0 10'$; $(P \infty) : 0 P = 124^0 55'$; $(P \infty) : \infty P \infty = 88^0 56'$; $(P \infty) : + P \infty = 110^0 28'$. Verhältniss der Axen, Orthodiagonale a : Klinodiagonale b : Hauptaxe c = 0,8684 : 1 : 1,244. Axenwinkel = $88^0 9'$. Deutliche und leichte Spaltbarkeit parallel 0 P. Es lassen sich Krystalle ohne die Flächen $(P \infty)$ erhalten; aber wenn diese Flächen sich zeigen, bemerkt man nur die Hälfte derjenigen, die nach dem Gesetz der Symmetrie vorhanden sein sollten; das weinsaure Ammoniak ist demnach hemiëdrisch.

Das Drehungsvermögen des rechten weinsauren Ammoniaks ist $(\alpha)r = + 29^0$.

β) Saures Salz oder zweifach weinsaures Ammoniak, $C_8 H_5 (N H_4) O_{12}$. Wenn man zu einer Lösung des vorhergehenden Salzes Weinsäure setzt, so fällt das zweifach weinsaure Ammoniak als krystallinisches Pulver nieder, das unter dem Mikroskop als aus schönen, glänzenden Schuppen bestehend erscheint, die schiefwinklige Parallelogramme oder hexagonale Tafeln bilden. Häufig bemerkt man auch Zwillinge.

Die Krystalle dieses Salzes gehören dem rhombischen Systeme an [2]). Gewöhnliche Combination P. $\breve{P} \infty$. ∞ P. $\infty \breve{P} 2$. $\infty \breve{P} 3$. $\infty \bar{P} \infty$. $\infty \breve{P} \infty$. Neigung der Flächen $P : \breve{P} \infty = 141^0 12'$ ungefähr; $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty = 110^0 32'$; $P : P = 127^0 12'$ etwa; $\infty P : \infty P = 109^0 16'$; $\infty \breve{P} \infty : P = 116^0 24'$; $\infty \breve{P} \infty : \infty P = 125^0 22'$. Verhältniss der Axen, Brachydiagonale a : Makrodiagonale b : Hauptaxe c = 0,7099 : 1 : 0,6932. Spaltbarkeit leicht und

1) De la Provostaye, a. a. O.
2) De la Provostaye, a. a. O.

deutlich nach ∞P und nach $\infty \bar{P} \infty$. Die Krystalle sind hemiëdrisch; die Flächen P sind immer ungleich entwickelt; vier derselben, von denen zwei auf jeder Seite, sind sehr klein oder nicht vorhanden; die vier übrigen sind viel breiter und haben eine solche Lage, dass sie hinlänglich verlängert, das irreguläre Tetraëder $\frac{P}{2}$ bilden. Man kann alle Krystalle des zweifach weinsauren Ammoniaks hemiëdrisch machen, wenn man dieses Salz in einer Lösung, die zweifach weinsaures Natron enthält, krystallisiren lässt.

Das rechte zweifach weinsaure Ammoniak verbindet sich in dem Verhältniss der Aequivalente mit dem gewöhnlichen activen zweifach äpfelsauren Ammoniak; das linke zweifach weinsaure Ammoniak verbindet sich nicht mit dem äpfelsauren Salze.

Weinsaures Kali.

α) *Neutrales Salz*, $C_8 H_4 K_2 O_{12}$. Man stellt es durch Sättigen des sauren Salzes mit kohlensaurem Kali dar; es krystallisirt schwierig.

Man erhält es in kurzen Prismen, welche dem monoklinoëdrischen Systeme angehören[1]. Die Flächen sind gewöhnlich wenig glänzend. Gewöhnliche Combination $\infty P . + P \infty . - P \infty . 0 P . \infty P \infty . (\infty P \infty)$. Neigung der Flächen $- P \infty : + P \infty = 89^0 30'$, $- P \infty : 0 P = 142^0 13'$; $+ P \infty : 0 P = 127^0 17'$; $\infty P : \infty P = 134^0 50'$; $\infty P : \infty P \infty = 112^0 35'$; $+ P \infty : \infty P = 103^0 35'$; $0 P : \infty P = 95^0 35'$. Verhältniss der Axen, Orthodiagonale a : Klinodiagonale b : Hauptaxe c = 0,4021 : 1 : 1,0085. Axenwinkel 75° 12'; leichte und deutliche Spaltbarkeit parallel 0 P und $\infty P \infty$. Die Krystalle sind hemiëdrisch. 1 Th. neutrales weinsaures Kali löst sich bei 2° in 0,75, bei 14° in 0,66, bei 23° in 0,63 und bei 64° in 0,47 Wasser (Osann). Es löst sich nur äusserst wenig in siedendem Alkohol.

Die meisten Säuren fällen aus der Lösung des neutralen Salzes zweifach weinsaures Kali; derselbe Niederschlag bildet sich durch Bromzusatz, ohne dass dadurch die Weinsäure in anderer Weise angegriffen würde.

---

1) De la Provostaye, a. a. O.; siehe ferner Brooke, Annals of Philos. XXIII. p. 161; Bernhardi, Trommsdorffs neues Journ. VII. p. 2, 51; Hankel, Poggend. Annal. LIII. p. 620.

β) *Saures Salz*, zweifach weinsaures Kali, $C_8 H_5 K O_{12}$. Dieses Salz findet sich in den Weinbeeren und vielen Pflanzensäften, und setzt sich häufig aus dem Weine in dicken, harten Krusten ab, die den rohen Weinstein bilden, den man durch wiederholtes Umkrystallisiren rein erhält. Das reine Salz heisst Cremor tartari. Es bildet sich stets, wenn man Weinsäure im Ueberschuss zu der Lösung eines Kalisalzes setzt.

Es ist wenig löslich in kaltem Wasser; 1 Th. Salz löst sich in 240 Th. Wasser von 10° und in 15 Th. siedendem Wasser. Es ist unlöslich in Alkohol und leicht löslich in concentrirten Mineralsäuren. Seine Lösung röthet Lakmus; es löst eine grosse Anzahl von Metalloxyden auf und bildet neutrale weinsaure Salze mit verschiedenen Basen.

Die Krystalle des zweifach weinsauren Kalis gehören dem rhombischen Systeme an und sind mit den Krystallen des zweifach weinsauren Ammoniaks isomorph. Gewöhnliche Combination[1]) P mit $\breve{P}\infty$, ∞P und anderen vertikalen Prismen ($\infty\breve{P}2$ und $\infty\breve{P}3$), so wie mit den Flächen $\infty\breve{P}\infty$ und $\infty\bar{P}\infty$. Neigung der Flächen $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty = 109°$; $\infty P : \infty P = 107° 30'$; $\infty\breve{P}\infty : P = 117° 2'$; $\infty\breve{P}\infty : \infty P = 126° 15'$. Verhältniss der Axen, Brachydiagonale a: Makrodiagonale b: Hauptaxe c = 0,7332 : 1 : 0733. Die Hemiëdrie ist bei diesem Salz noch deutlicher als bei dem zweifach weinsauren Ammoniak. Nach Schabus und Haidinger[2]) sind bald die Flächen $+\frac{P}{2}$, bald die Flächen $-\frac{P}{2}$ vorherrschend; dieses Factum stimmt nicht mit den Beobachtungen von Pasteur überein, nach welchen man nur eine Art hemiëdrischer Flächen bei den rechten weinsauren Salzen wahrnimmt, während man die andere nur an den linken weinsauren Salzen findet.

Beim Glühen giebt das zweifach weinsaure Kali einen stechenden Rauch, der den Geruch von geröstetem Brot besitzt, und hinterlässt einen mit Kohle gemengten Rückstand von kohlensaurem Kali. Dies

---

1) Brooke, Annals of Philos. XXIII. p. 161.

2) Schabus, Wien. Akad. Berichte 1850, Juni p. 42; Liebig und Kopp's Jahresber. 1850 p. 377.

ist das Weinsteinsalz (*Sal tartari*) der älteren Chemiker; sie glühten auch Weinstein mit salpetersaurem Kali, und stellten je nach den Verhältnissen des Gemenges einen schwarzen oder weissen Rückstand, den schwarzen oder weissen Fluss dar, der bei metallurgischen Operationen als Fluss- und theilweise auch als Oxydationsmittel angewendet wird.

Der Cremor tartari ist eines der am häufigsten in der Wollenfärberei angewendeten Beizmittel. Mit Kreide und Alaun gemischt, eignet es sich vorzüglich als Putzpulver für Silber.

Weinsaures Kali-Ammoniak, $C_8 H_4 K (NH_4) O_{12}$. Man erhält es durch Sättigen von zweifach weinsaurem Kali mit ätzendem oder kohlensaurem Ammoniak. Es krystallisirt monoklinoëdrisch; die Krystalle sind isomorph mit dem neutralen weinsauren Kali. Sie verändern sich schnell an der Luft, indem sie Ammoniak abgeben. Sie sind leicht löslich in Wasser.

Weinsaures Natron.

α) Neutrales Salz, $C_8 H_4 Na_2 O_{12} + 4\ Aq$. Man stellt es durch Sättigen der Weinsäure mit kohlensaurem Natron dar. Es bilden sich wasserhelle, an der Luft unveränderliche Krystalle, die sich in 5 Th. kaltem Wasser, sehr leicht in siedendem Wasser, nicht aber in absolutem Alkohol lösen.

Es krystallisirt rhombisch[1]). Gewöhnliche Combination $\infty P . \infty \breve{P} \infty . \infty \bar{P} \infty . \bar{P} \infty$. Neigung der Flächen $\infty P : \infty P = 104^0\ 50'$; $\infty P : \bar{P} \infty = 108^0\ 31'$; $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty = 132^0\ 44'$; $\infty P : \infty \bar{P} \infty = 142^0\ 25'$; $\infty P : \infty \breve{P} \infty = 127^0\ 35'$; Verhältniss der Axen $a : b : c = 0{,}3366 : 1 : 0{,}7696$.

Die Krystalle schmelzen in der Wärme in ihrem Krystallwasser. Beim schnellen Krystallisiren wird das Salz gewöhnlich in büschelförmig gruppirten Nadeln erhalten.

β) Saures Salz oder zweifach weinsaures Natron, $C_8 H_5 Na O_{12} + 2\ Aq$. Wenn man zu der warmen Lösung des neutralen Salzes $^1/_2$ Th. Weinsäure setzt, so setzen sich beim Erkalten Krystalle des sauren Salzes ab. Dieselben lösen sich in 9 Th. kaltem Wasser und in 1,8 Th. siedendem Wasser; sie sind unlöslich in Alkohol.

---

1) De la Provostaye, a. a. O.; Bernhardi, a. a. O.

Das zweifach weinsaure Natron lässt sich nur schwierig in schönen Krystallen erhalten. Wenn man einen Tropfen der warmen Lösung dieses Salzes unter dem Mikroskop krystallisiren lässt, so sieht man kleine deutliche Krystalle von der Form gerader rhombischer Prismen ∞P mit Zuschärfungen, welche durch die hemiëdrischen Flächen $\frac{P}{2}$ gebildet sind.

Weinsaures Natron-Ammoniak, $C_8 H_4 Na (NH_4) O_{12} + 8$ Aq. Man erhält es durch Sättigen von zweifach weinsaurem Ammoniak mit kohlensaurem Natron. Die oft ziemlich grossen Krystalle, die man durch Abdampfen der Lösung erhält, gehören dem rhombischen Systeme an und sind mit dem weinsauren Kali-Natron isomorph. Gewöhnliche Combination $\infty P . \infty \bar{P} 2 . \infty \bar{P} \infty . \infty \breve{P} \infty . \bar{P} \infty . 0P$. Neigung der Flächen $\infty P : \infty P$, im makrodiagonalen Hauptschnitte $= 81^\circ 28'$; $\infty \bar{P} \infty : \infty \bar{P} 2$, in diesem Hauptschnitte $= 45^\circ\ 10'$; $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty$ im basischen Hauptschnitte $= 54^\circ\ 0'$. Verhältniss der Axen, Brachydiagonale a : Makrodiagonale b : Hauptaxe : c $= 0{,}8592 : 1 : 0{,}4378$. Die Krystalle zeigen die hemiëdrischen Flächen $\frac{P}{2}$. Drehungsvermögen : $(\alpha)\, j = + 26^\circ$.

Weinsaures Kali-Natron, $C_8 H_4 Na K O_{12} + 8$ Aq. Diese seit langer Zeit unter dem Namen Seignettesalz (dieser Name rührt von einem Apotheker zu Rochelle her, der das weinsaure Kali-Natron im Jahre 1672 entdeckte) bekannte Verbindung [1]) wird durch Sättigen von zweifach weinsaurem Kali mit kohlensaurem Natron erhalten. Man erhitzt 12 Th. Wasser bis zum Sieden und setzt nach und nach 4 Th. Cremor tartari und ungefähr 3 Th. krystallisirtes, kohlensaures Natron hinzu. Nachdem alles hinzugesetzt ist, prüft man die Flüssigkeit, die schwach alkalisch sein muss, und concentrirt sie durch Abdampfen. Die Flüssigkeit setzt beim Erkalten schöne Krystalle von Seignettesalz ab; die Mutterlaugen liefern neue Mengen; es kommt aber ein Zeitpunkt, wo sie nur noch Nadeln von weinsaurem Natron absetzen; in diesem Falle muss man diese Kry-

---

1) Kopp, Einleit. in die Krystallographie p. 265; siehe ferner Brooke, Ann. of Philos. XXI. p. 251; Bernhardi, Trommsdorff's neues Journ. VII. p. 2, 55.

stalle wieder in Wasser lösen und eine hinlängliche Menge von weinsaurem Kali hinzusetzen, um diesen Ueberschuss des Natronsalzes zu sättigen; die Lösung liefert alsdann neue Mengen von Seignettesalz. Es wird durch Umkrystallisiren gereinigt.

Die oft sehr grossen Krystalle des Seignettesalzes gehören dem rhombischen Systeme an. Gewöhnliche Combination $\infty P . \infty \bar{P} 2 . \infty \breve{P} \infty . \infty \breve{P} \infty . 2 \breve{P} \infty . \breve{P} \infty . 0 P$. Neigung der Flächen $\infty P : \infty P$ im makrodiagonalen Hauptschnitte $= 79^0 30'$; $\infty \bar{P} 2 : \infty \bar{P} 2$ in diesem Hauptschnitte $= 45^0 10'$; $2 \breve{P} \infty : 2 \breve{P} \infty$ im basischen Hauptschnitte $= 82^0 20'$. Verhältniss der Axen, Brachydiagonale a : Makrodiagonale b : Hauptaxe c = 0,8317 : 1 : 0,4372. Die Krystalle zeigen die hemiëdrischen Flächen $\frac{P}{2}$.

Weinsaures Lithion. Das *neutrale Salz* ist weiss, zerfliesslich und nicht krystallisirbar.

Das *saure Salz*, $C_8 H_5 Li O_{12} + 3$ Aq. bildet nach Dulk kleine, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Weinsaures Lithion-Kali, $C_8 H_4 Li K O_{12} + 2$ Aq. wird durch Sättigen von Cremor tartari mit kohlensaurem Lithion erhalten; es bildet grosse, in Wasser leicht lösliche Prismen.

Weinsaures Lithion-Natron, $C_8 H_4 Li Na O_{12} + 4$ Aq. ähnelt dem vorstehenden Salze.

§ 588. Weinsaurer Baryt. Das *neutrale Salz*, $C_8 H_4 Ba_2 O_{12}$ (im leeren Raume) fällt in weissen Flocken, die beim Stehenlassen krystallinisch werden, wenn man weinsaures Kali mit Chlorbaryum mischt. Dasselbe Salz bildet sich auf Zusatz von Weinsäure zu Barytwasser. Der Niederschlag löst sich in überschüssiger Weinsäure nicht auf.

Weinsaures Baryt-Kali, $C_8 H_4 Ba K O_{12} + 2$ Aq. bildet sich als pulvriger, in Wasser sehr wenig löslicher Niederschlag, wenn man eine Lösung von zweifach weinsaurem Kali mit Barytwasser abdampft.

Weinsaures Baryt-Natron, $C_8 H_4 Ba Na O_{12} + 2$ Aq. wird durch Mischen einer Lösung von Seignettesalz mit einer Lösung von Chlorbaryum erhalten; sind die Flüssigkeiten verdünnt, so setzt sich die Verbindung nach einiger Zeit in Nadeln ab. Sie

ist wenig löslich in Wasser, löslicher in einer wässrigen Lösung von Seignettesalz.

Weinsaurer Strontian. Das *neutrale Salz*, $C_8H_4Sr_2O_{12} + 8 Aq.$ setzt sich in monoklinoëdrischen Prismen ab [1]) C O P : ∞ P = 92° 35′; ∞ P : ∞ P = 125° 20′), wenn man in der Kälte weinsaures Kali mit salpetersaurem Strontian mischt. Das Salz löst sich in 147 Th. Wasser von 16°; es löst sich ziemlich leicht in einer Salmiaklösung auf.

Weinsäure trübt Strontianwasser; durch überschüssige Säure verschwindet die Trübung. Mit Weinsäure neutralisirtes Strontianwasser giebt beim Abdampfen Krystalle. Neutrales weinsaures Kali giebt mit Chlorstrontium weisse Flocken, die nach einigen Augenblicken krystallinisch werden; mit salpetersaurem Strontian bildet sich nur ein geringer Niederschlag, der sich in gelinder Wärme auflöst und sich beim Erkalten in glänzenden Krystallen absetzt.

Das weinsaure Strontian-Kali, $C_8H_4SrKO_{12} + 2 Aq.$ wird wie die entsprechende Barytverbindung dargestellt.

Das weinsaure Strontian-Natron, $C_8H_4SrNaO_{12}$ (nach dem Trocknen) wird als gummiartige, in Wasser leicht lösliche Masse erhalten, wenn man Strontianwasser mit zweifach weinsaurem Natron sättigt und die Flüssigkeit abdampft.

Wenn man in der Kälte zu einer Lösung von weinsaurem Strontian Aetzkali oder Aetznatron setzt, so erhält man eine Flüssigkeit, die in der Wärme gerinnt; der Niederschlag verschwindet von Neuem beim Erkalten, vorausgesetzt, dass die Substanz nicht zu lange erhitzt wurde (Osann).

Weinsaurer Kalk. *α*) *Neutrales Salz*, $C_8H_4Ca_2O_{12} + 8 Aq.$ Dieses Salz findet sich in vielen Pflanzen, namentlich in dem Weinstock; man beobachtet es zuweilen in kleinen Krystallen in dem Weinstein, der sich in dem Saft der Trauben absetzt. Beim Mischen von weinsaurem Kali mit einer Lösung von Chlorcalcium fällt es als weisses, krystallinisches Pulver nieder; sind die Flüssigkeiten sehr verdünnt, so bildet sich der Niederschlag erst nach einiger Zeit. Die Weinsäure giebt mit Kalkwasser reichliche weisse Flocken, die nach einiger Zeit krystallinisch werden; der Niederschlag löst sich in überschüssiger Weinsäure wieder auf. Die

---

1) Teschemacher, Philos. Magaz. III. p. 29.

Auflösung setzt in der Ruhe Krystalle von neutralem weinsaurem Kalk ab.

Es erscheint in kleinen harten glänzenden graden rhombischen Prismen ∞ P durch Oktaëderflächen P beendet (∞ P : ∞ P = 97° 30′; P : P = 122° 15′) (Pasteur). Es ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser und etwas löslicher in siedendem. In Mineralsäuren, Essigsäure und zweifach weinsaurem Kali ist es leicht löslich. Die Auflösung des Salzes wird nicht sogleich durch Ammoniak gefällt, wenn die Flüssigkeiten nicht sehr concentrirt sind; das Gemenge setzt aber nach einiger Zeit Krystalle von neutralem weinsaurem Kalk ab.

Wenn man Chlorcalcium mit neutralem weinsauren Kalk fällt, so löst sich der so erzeugte flockige Niederschlag in Salmiak auf; ist die Lösung etwas concentrirt, so setzt sie Krystalle von weinsaurem Kalk ab.

Bei der Fabrikation der Weinsäure aus rohem Weinstein, geschieht es zuweilen während des Sommers, dass der weinsaure Kalk, der noch gährungsfähige Stoffe enthält, plötzlich zu gähren beginnt und sich nach kurzer Zeit in eine Säure umwandelt, die man lange für Essigsäure gehalten hat. Nöllner[1]) sättigte das Product mit Bleioxyd, und erhielt schöne Oktaëder, die er in Folge eines gründlichen Studiums als das Salz einer eigenthümlichen, von der Essigsäure verschiedenen Säure betrachtete und Pseudo-Essigsäure nannte. In dem Jahresbericht für 1843 p. 132 fand sich Berzelius veranlasst, die Säure Nöllner's als ein Gemenge von Essigsäure und Buttersäure zu betrachten. Nöllner hatte jedoch ein in Oktaëdern krystallisirendes Bleisalz, ein gleichfalls oktaëdrisches Natronsalz und ein in Warzen krystallisirendes Magnesiasalz, also Krystallformen erhalten, welche sich nicht bei den entsprechenden Salzen der Essigsäure und Buttersäure wiederfinden. Nicklès[2]) nahm die Untersuchung von Neuem auf und ermittelte die Zusammensetzung der durch Gährung des weinsauren Kalkes erhaltenen Säure; er fand diese Säure der Propionsäure $C_6 H_6 O_4$ gleich zusammengesetzt; da er aber beobachtet zu haben meinte, dass die fragliche Säure Neigung habe, in Essigsäure und Buttersäure zu zerfallen, so gab ihr Nicklès den Namen Butteressigsäure. Dumas, Malaguti und

1) Nöllner, Ann. der Chem. u. Pharm. XXXVIII. p. 299.

2) Nicklès, ibid. LXI. p. 343.

Leblanc [1]) erkannten endlich die Identität der aus Aethylcyanür dargestellten Propionsäure mit der durch Gährung von weinsaurem Kalk erhaltenen Säure.

β) *Saures Salz* oder zweifach weinsaurer Kalk, $C_8 H_5 Ca O_{12}$ (krystallisirt). Es scheint in den Früchten von *Rhus typhinum* vorzukommen [2]). Man erhält es nach Dulk, indem man Weinsäure zu Kalkwasser setzt, bis sich der Niederschlag wieder aufgelöst hat; wenn man die Flüssigkeit stehen lässt, so setzen sich Krystalle von neutralem weinsauren Kalk ab; wenn man aber eindampft, so bilden sich rhombische Oktaëder des sauren Salzes (Winkel der scharfen Endkanten des Oktaëders = 82° 50′; Winkel der stumpfen Endkanten, welche abgestumpft sind = 153° ungefähr). Die Krystalle sind durchsichtig, röthen Lakmus, sind wenig löslich in kaltem Wasser, löslicher in siedendem.

Weinsaurer Kali-Kalk scheint durch freiwillige Verdunstung eines Gemenges von Cremor tartari mit Kalkwasser erhalten werden zu können.

Der weinsaure Kalk löst sich bei gelindem Erhitzen in Aetzkali auf; aus der gesättigten Lösung wird auf Zusatz von Wasser ein Theil des weinsauren Kalkes ausgefällt. Wenn man die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt, so verwandelt sie sich in dicke, kleisterähnliche Masse. Beim Erkalten wird die Flüssigkeit von Neuem hell.

Wenn man weinsauren Kalk mit einer Lösung von neutralem weinsauren Kali kocht, so löst sich das Kalksalz auf; wenn man die Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz abdampft, so erhält man beim Erkalten eine Masse von Nadeln.

Weinsaurer Natron-Kalk wird in Flocken gefällt, wenn man eine Lösung des Seignettesalzes mit Chlorcalcium mischt. Sind die Lösungen verdünnt, so erscheint der Niederschlag erst nach einiger Zeit in kleinen Nadeln, die sich wenig in Wasser, leichter im überschüssigen Seignettesalz und noch leichter in Chlorcalcium lösen.

Aetznatron verhält sich gegen weinsauren Kalk genau wie Kali.

§ 589. Weinsaure Magnesia. *α*). *Neutrales Salz*, $C_8 H_4 Mg_2 O_{12} + 8$ Aq. Wenn man eine verdünnte Lösung von

---

1) Dumas, Malaguti, Leblanc, Compt. rend. XXV. p. 781.

2) John, Chem. Schriften 1811 III. p. 174.

Weinsäure mit überschüssiger kohlensaurer Magnesia digerirt und die filtrirte Flüssigkeit abdampft, so erhält man Krystallkrusten von neutraler weinsaurer Magnesia. Dieses Salz löst sich in 122 Th. Wasser von 16°.

β) Saures Salz oder zweifach weinsaure Magnesia, $C_8H_5MgO_{12}$ (krystallisirt). Es bildet sich bei der vorstehenden Darstellung bei Anwendung von überschüssiger Weinsäure. Es erscheint in Krystallkrusten, die sich in 52 Th. Wasser bei 16° lösen.

Weinsaures Magnesia-Kali, $C_8H_4MgKO_{12} + 8$ Aq. wird durch Sieden von Cremor tartari mit Wasser und überschüssiger kohlensaurer Magnesia erhalten; aus der filtrirten Flüssigkeit setzen sich Krystalle der Verbindung ab. Die Mutterlauge giebt beim Abdampfen eine gummiartige Masse.

Weinsaures Magnesia-Natron, $C_8H_4MgNaO_{12} + 10$ Aq. setzt sich in monoklinoëdrischen Säulen ab ($\infty P : \infty P = 129°$; $0P : \infty P \infty = 103°$), wenn man ein Gemenge von Seignettesalz mit Chlorcalcium abdampft.

Weinsaure Thonerde. Gummiartige, nicht zerfliessliche, in Wasser leicht lösliche Masse, die sich schon fertig gebildet im *Lycopodium clavatum* findet.

Weder die weinsaure Thonerde, noch andere mit Weinsäure versetzte Thonerdesalze werden durch ätzende und kohlensaure Alkalien gefällt.

Eine Lösung von neutralem weinsauren Kalk löst in der Wärme viel Thonerde auf, ohne alkalisch zu werden; auf Zusatz von Alkohol scheiden sich aus der Flüssigkeit ölartige Tröpfchen aus, deren wässrige Lösung beim Verdunsten zu einer gummiartigen Masse eintrocknet, welche Kali und Thonerde enthält. Das zweifach weinsaure Kali löst ebenfalls Thonerde auf und giebt eine amorphe Masse, welche durch Alkalien nicht gefällt wird.

§ 590. Weinsaures Zinkoxyd. Wenn man in der Wärme concentrirte Lösungen von schwefelsaurem Zinkoxyd und neutralem weinsauren Kali mit einander mischt, so erhält man ein gelblich weisses krystallinisches Pulver; wenn man dieselben Lösungen aber mit Wasser verdünnt, in der Kälte mit einander mischt, so bilden sich nach und nach kleine Krystalle. Dieses Salz ist sehr wenig löslich in kaltem und warmem Wasser. Es löst sich leicht in der Kälte in Kali und Natron.

Wenn man zweifach weinsaures Kali mit überschüssigem Zink oder Zinkoxyd digerirt, so erhält man eine Lösung, aus welcher sich ein weisses Pulver absetzt, das zu einer gummiartigen Masse eintrocknet.

Weinsaures Kadmium. Wollige, in Wasser kaum lösliche Nadeln.

Weinsaures Nickeloxydul. Wenn man eine siedende Lösung von Weinsäure mit Nickeloxydulhydrat oder kohlensaurem Nickeloxydul digerirt, so fällt ein krystallinisches, in Wasser fast unlösliches Pulver nieder.

Die mit Weinsäure versetzten Nickeloxydulsalze werden weder durch ätzende, noch durch kohlensaure Alkalien gefällt. Wenn man kohlensaures Nickeloxydul mit einer Lösung von zweifach weinsaurem Kali kocht, so erhält man eine gummiartige, nicht krystallisirbare, in Wasser leicht lösliche Masse.

Das weinsaure Nickeloxydul löst sich in der Wärme leicht in Aetzkali und Aetznatron, so wie in kohlensaurem Natron auf; die Auflösung erstarrt beim Erkalten zu einer kleisterähnlichen Masse.

Weinsaures Kobaltoxydul. Ein rothes krystallisirbares Salz. Die mit Weinsäure versetzten Kobaltoxydulsalze werden durch ätzende und durch kohlensaure Alkalien nicht gefällt.

Weinsaures Kobaltoxydul-Kali bildet grosse rhombische Krystalle.

Weinsaures Kupferoxyd, $C_8 H_4 Cu_2 O_{12} + 6$ Aq. Ein hellgrünes krystallinisches Pulver, das sich beim Vermischen einer Lösung von neutralem weinsauren Kali mit schwefelsaurem oder salpetersaurem Kupferoxyd bildet. Das Salz löst sich in 1715 Th. kaltem und in 310 Th. siedendem Wasser. Es löst sich in der Kälte in Salpetersäure; es ist aber unlöslich in Weinsäure.

Weinsaures Kupferoxyd-Kali erscheint in blauen Krystallen, wenn man reines oder kohlensaures Kupferoxyd mit zweifach weinsaurem Kali erhitzt. Das weinsaure Kupferoxyd löst sich in Aetzkali zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit auf. Mit Weinsäure versetzte Kupferoxydsalze werden durch Alkalien nicht gefällt.

Basisch weinsaures Kupferoxyd-Natron, $C_8 H_4 Na Cu O_{12}$, $2 Cu O + 7$ Aq. (?) wird durch Auflösen von weinsaurem Kupferoxyd in einer Lösung von kohlensaurem Natron in der Siedehitze erhalten; aus der blauen Flüssigkeit setzen sich beim Abdampfen

kleine warzenförmig gruppirte Tafeln ab, die sich sehr leicht in Wasser lösen. Wenn man das Sieden der Flüssigkeit zu lange fortsetzt, so schlägt sich Kupferoxydul nieder.

§ 591. Weinsaures Eisen. *α) Eisenoxydulsalze.* Wenn man Weinsäure zu einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul setzt; so bildet sich besonders in der Wärme ein weisses krystallinisches Pulver von weinsaurem Eisenoxydul.

Beim Mischen einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit einer Lösung von neutralem weinsaurem Kali, bildet sich ein blassgrüner Niederschlag, der sich leicht in ätzenden Alkalien zu einer Flüssigkeit auflöst, die sich an der Luft schnell oxydirt.

Eine Auflösung von Weinsäure löst Eisen unter Wasserstoffentwickelung auf, und es bildet sich ein weisses, in Wasser wenig lösliches Pulver von weinsaurem Eisenoxydul.

Wenn man bei Abschluss der Luft Eisenfeile mit Wasser und zweifach weinsaurem Kali digerirt, so erhält man grünlich gelbe Nadeln, die zusammenziehend schmecken und sich in Wasser nur wenig lösen. Dieses Salz wird weder durch ätzende, noch durch kohlensaure Alkalien gefällt.

β) Eisenoxydsalze. Weinsäure löst frisch gefälltes Eisenoxydhydrat auf; wenn man die Lösung kocht, so entwickelt sich Kohlensäure. Wenn man die Lösung unter 50° verdampft, so erhält man eine amorphe Masse, welche weinsaures Eisenoxyd zu sein scheint. Die Auflösung dieses Salzes wird durch Alkalien nicht gefällt.

Weinsaures Eisenoxyd-Ammoniak, $C_8 H_4 (Fe_2 O_2) (NH_4) O_{12} + 4$ und 5 Aq. wird erhalten, indem man frisch gefälltes Eisenoxydhydrat in einer Lösung von zweifach weinsaurem Ammoniak auflöst. Die dunkelbraune Lösung giebt beim Verdampfen im Wasserbade granatrothe Blättchen. Dieses Salz braucht zu seiner Lösung etwas mehr als 1 Th. Wasser; die Lösung wird durch Sieden nicht verändert; sie wird durch Alkohol gefällt.

Weinsaures Eisenoxyd-Kali, $C_8 H_4 (Fe_2 O_2) K O_{12}$ (bei 100°) bildet grösstentheils die Stahlweinsteinkugeln (*Globuli martiales*) der Pharmaceuten.

Zu einer Darstellung digerirt man frisch gefälltes Eisenoxydhydrat mit einer Auflösung von zweifach weinsaurem Kali; man bringt die Masse auf ein Filter und concentrirt sie bei gelinder Wärme. Man erhält so schwarzbraune Blättchen, die das Licht mit schönrother

Farbe durchfallen lassen. Dieses Salz zersetzt sich schon bei 150° unter Abgabe von Wasser und Kohlensäure. Säuren fällen daraus ein basisches Salz, das sich in einem Ueberschuss der Säure wieder auflöst. Seine Zusammensetzung ist der des Brechweinsteins analog[1]).

Weinsaures Manganoxydul. Mit Weinsäure versetzte Manganoxydulsalze werden durch Alkalien nicht gefällt. Wenn man Manganchlorür mit einer Lösung von neutralem weinsauren Kali in der Wärme mischt, so scheidet sich zuerst zweifach weinsaures Kali, sodann weinsaures Manganoxydul in kleinen farblosen Krystallen ab, die durch siedendes Wasser in ein lösliches saures und in ein unlösliches basisches Salz zersetzt werden.

Wenn man kohlensaures Manganoxydul in zweifach weinsaurem Kali auflöst, so erhält man ein leicht lösliches, schwierig in Krystallen zu erhaltendes Salz.

§ 592. Weinsaure Borsäure[2]). Die Verbindungen der Weinsäure mit der Borsäure scheinen dem Bernstein analog zusammengesetzt zu sein; die Gruppe ($B_2 O_2$) scheint darin die Stelle des Wasserstoffs oder Metalls zu vertreten.

Wenn man Weinsäure und Borsäure mit einander fein reibt, so erhält man ein Gemisch, das eine bestimmte Verbindung zu enthalten scheint, da es an der Luft zerfliesst, während die beiden darin enthaltenen Säuren für sich diese Eigenschaft nicht besitzen. Die Borsäure löst sich auch besser in Wasser, das Weinsäure enthält, als in reinem Wasser; die Borsäure setzt sich jedoch beim Abdampfen der Lösung daraus von Neuem ab.

Weinsaures Borsäure-Kali, Boraxweinstein, *Cremor tartari solubilis*, *Tartarum boraxatus Pharmacop. Gallic.*, $C_8 H_4 (B_2 O_2) K O_{12}$ (bei 100°). Man stellt diese Verbindung dar, indem

---

1) Soubeiran und Capitaine, Journ. de Pharm. XXV. p. 737; Ann. der Chem. u. Pharm. XXXIV. p. 204; Journ. f. prakt. Chem. XIX. p. 435.

2) Meyrac, Journ. de Pharm. III. p. 8; Soubeiran, ibid. 399; XI. p. 560; XXV. p. 241; Soubeiran und Capitaine, ibid. XXV. p. 741; a. a. O.; Duflos, Schweigger's Journ. LXIV. p. 333; Vogel, Journ de Pharm. III. p. 1; Robiquet, ibid. (3) XXI. p. 197; Wackenroder, Archiv der Pharm. (2) LVIII. p. 4; Wittstein, Repertor. f. Pharm. (3) VI. p. 1 u. 177.

Ueber die optischen Eigenschaften der weinsauren Borsäure siehe Biot, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XI. p. 82.

man 1 Th. Borsäure, 2 Th. Cremor tartari und 24 Th. Wasser zur Trockne abdampft und den Rückstand zur Entfernung der überschüssigen Borsäure mit Alkohol auszieht.

Sie erscheint als weisse, nicht krystallinische, in Wasser leicht, in Alkohol unlösliche Masse. Mineralsäuren fällen aus ihrer Lösung weder Borsäure, noch zweifach weinsaures Kali. Bei 280° verliert sie 2 At. Wasser, und zeigt dann die Zusammensetzung $C_8 H_2 (B_2 O_2) K O_{10}$, welche der wasserfreien Weinsäure entspricht; sie verhält sich in dieser Beziehung wie der Brechweinstein.

Wenn man 1 Th. Borsäure und 12 Th. Cremor tartari mit viel Wasser mehrere Stunden lang kocht, den Absatz von Cremor tartari nach dem Erkalten der Flüssigkeit entfernt, die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet, den Rückstand in etwas Wasser löst, den neuentstandenen Absatz von Cremor tartari entfernt, diese Operationen wiederholt, bis sich kein Cremor tartari mehr abscheidet, und endlich mit siedendem Alkohol behandelt, so erhält man ein Salz, das 11,4 Proc. Borsäure ($B_2 O_3$) enthält, und eine Verbindung von weinsaurem Borsäure-Kali mit Cremor tartari $2\ C_8 H_4 (B_2 O_2) K O_{12}$, $C_8 H_5 K O_{12}$ zu sein scheint.

W e i n s a u r e s B o r s ä u r e - N a t r o n scheint wie das vorstehende Salz dargestellt werden zu können. Das zweifach borsaure Natron giebt mit Borax sowie mit borsaurem Ammoniak ein gummiartiges zerfliessliches Salz.

Wenn man 1 Th. Borax und 3 Th. Cremor tartari auflöst und die Lösung zur Trockne verdunstet, so erhält man ein gummiartiges zerfliessliches Salz, welches nach Duflos und Vogel die Formel $2\ C_8 H_4 (B_2 O_2) K O_{12}$, $C_8 H_4 (B_2 O_2) Na O_{12} + 12$ Aq. hat. Diese Verbindung ist der *Tartarus boraxatus* der deutschen Pharmacopöen.

W e i n s a u r e n B o r s ä u r e - K a l k erhält man nach Wittstein in Verbindung mit weinsaurem Kalk, wenn man mit Chlorcalcium eine mit Ammoniak neutralisirte Lösung *Cremor tartari solubilis* fällt.

§. 593. W e i n s a u r e s C h r o m o x y d[1]). Chromoxydhydrat löst sich leicht in Weinsäure zu einer im reflectirten Lichte dunkel-

---

1) B e r l i n, Berzelius' Chemie; M a l a g u t i, Compt. rend. XVI. p. 457; L o e v e l, ibid. XVI. p. 862.

grünen, im durchgehenden Lichte violetten Lösung. Diese Lösung wird durch Alkalien nicht gefällt und trocknet zu einer violetten Salzmasse aus, welche neutrales Chromoxyd zu sein scheint.

Weinsaures Chromoxyd-Kali bildet sich beim Mengen von Weinsäure mit zweifach chromsaurem Kali. Die dabei stattfindende Reaction ist complicirt. Berlin setzt gepulverte Weinsäure in kleinen Portionen zu einer wässrigen warmen Lösung von zweifach chromsaurem Kali und fährt mit dem Zusatze fort, so lange als sich noch Kohlensäure entwickelt. Ueberschüssige Weinsäure würde Cremor tartari fällen. Die dunkelgrüne Lösung giebt beim Verdunsten eine glasähnliche Masse, die sich in Wasser leicht löst und aus dieser Lösung durch Weingeist gefällt wird. Dieses Product enthält nach Malaguti $C_8 H_4 (Cr_2 O_2) K O_{12} + 7$ Aq. Auf glühenden Kohlen verbreitet dieses Salz den Geruch nach gebranntem Zucker ebenso wie die übrigen weinsauren Salze[1]). Aus der mit einer concentrirten Lösung von neutralem weinsauren Kali gemischten Lösung setzen sich dunkelgrüne Krystallkörner ab (welche 1 At. Kali auf 3 At. Chromoxyd enthalten).

Wenn man weinsaures Chromoxyd-Kali mit essigsaurem Bleioxyd mischt, so bildet sich ein grünlich blauer Niederschlag, der nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff ein weinsaures Chromoxyd (Chromweinsäure) giebt, dessen Zusammensetzung der des vorstehenden Salzes zu entsprechen scheint und wahrscheinlich durch $C_8 H_5 (Cr_2 O_2) O_{12}$ ausgedrückt werden kann.

Berlin konnte beim Behandeln von Chromoxydhydrat mit einer wässrigen Lösung von Cremor tartari kein weinsaures Chromoxyd erhalten.

§ 594. Weinsaures Uranoxyd. α) *Basisches Uranoxydulsalz*, $C_8 H_4 U_2 O_2$, $UO +$ Aq. (bei 100°). Die Weinsäure giebt mit Uranchlorür einen reichlichen graugrünen Niederschlag. Das lufttrockne Salz verliert bei 100° 11,76 Proc. Wasser. Es ist löslich in Salzsäure und wird aus dieser Lösung durch Ammoniak gefällt. Wenn man zu der salzsauren Lösung Weinsäure setzt, so wird durch Ammoniak die Flüssigkeit nur gelbbraun gefärbt, aber

1) Nach dieser Zusammensetzung scheint es, als ob das Chrom eben so wie das Uran und Antimon Salze bilden könne, in welchen eine Atomengruppe ($Cr_2 O_2$ Chromyl) den Wasserstoff ersetzt.

nicht gefällt. Der Niederschlag ist in Weinsäure etwas löslich; die Lösung ist nicht krystallisirbar und wird durch Alkalien nicht gefällt. Er löst sich gleichfalls in zweifach weinsaurem Kali; die dunkelbraune Lösung giebt beim freiwilligen Verdunsten eine amorphe Masse.

β) Uranoxyd (Uranyl) *salz*, $C_8H_4(U_2O_2)_2O_{12} + 2$ Aq. und 8 Aq. Die gelbe Lösung des Uranoxydes in Weinsäure giebt beim Abdampfen Krystalle mit 2 At. Wasser; und beim freiwilligen Verdunsten im leeren Raume Krystalle mit 8 At. Wasser. Diese letzteren verlieren bei 150° 6 At. Wasser. Bei weiterem Erhitzen bis auf 200° verliert das Salz kein Wasser mehr [1]).

Die Uranoxydsalze werden durch Alkalien gefällt, selbst wenn sie vorher mit Weinsäure versetzt worden sind. (H. Rose.)

Weinsaures Wismuthoxyd, $C_8H_4bi_2O_{12} + 4$ Aq. $=$ $3\,C_8H_4O_{10}, 2\,BiO_3 + 12$ Aq. Wenn man zu einer mittelstarken Lösung von 5 Th. Wismuthoxyd in Salpetersäure eine concentrirte und warme Lösung von 4 Th. Weinsäure setzt, so bleibt das Gemisch anfangs klar; beim Erkalten scheiden sich aber kleine glänzende Krystalle von weinsaurem Wismuthoxyd aus [2]), die sich am Boden des Gefässes als weisse feste Kruste absetzen. Man wäscht die Krystalle mit verdünnter Weinsäurelösung. Durch Wasser werden sie zersetzt.

Das weinsaure Wismuthoxyd scheint sich auch auf Zusatz von Weinsäure zu einer Lösung von Wismuthchlorür oder salpetersaurem Wismuthoxyd zu bilden.

Wenn man weinsaures Wismuthoxyd in der 6—8fachen Menge siedendem Wasser vertheilt und vorsichtig kleine Mengen von Aetzkali zusetzt, so bildet sich anfänglich eine weisse Trübung, die auf Zusatz grösserer Mengen von Kali wieder verschwindet.

Lässt man eine Auflösung von Cremor tartari mit überschüssigem Wismuthoxyd sieden, so setzt die filtrirte Flüssigkeit beim Verdunsten ein krystallinisches, vollkommen weisses Pulver ab, welches

1) Péligot, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XII. p. 463.

2) Schneider (1853), Poggend. Ann. LXXXVIII. p. 54; Journ. f. prakt. Chem. LVIII. p. 331; Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXVIII. p. 261.

bei 100° $C_8 H_2 K(Bi O_2) O_{12}$ enthält[1]). Es hat demnach die Zusammensetzung des bei 200° getrockneten Brechweinsteins.

§ 595. Weinsaures Antimonoxyd. In den Verbindungen der Weinsäure mit dem Antimonoxyd repräsentirt die Gruppe $Sb O_2$ ein Aequivalent Wasserstoff oder Metall. Die Verbindungen sind insofern interessant, als sie eben so wie die Weinsäure in der Wärme 2 At. Wasser verlieren können; so dass sie dann eine der wasserfreien Weinsäure analoge Zusammensetzung besitzen[2]). Man hat demnach:

Weinsäure	$C_8 H_6 O_{12}$.
Neutrales weinsaures Antimonoxyd	$C_8 H_4 (Sb O_2)_2 O_{12}$.
Saures weinsaures Antimonoxyd	$C_8 H_5 (Sb O_2) O_{12}$.
Brechweinstein	$C_8 H_4 K (Sb O_2) O_{12}$.
Weinsaures Antimonsilberoxyd	$C_8 H_4 Ag (Sb O_2) O_{12}$.
Wasserfreie Weinsäure	$C_8 H_4 O_{10}$.
Neutrales weinsaures Antimonoxyd bei 190°	$C_8 H_2 (Sb O_2)_2 O_{10}$.
Saures weinsaures Antimonoxyd bei 160°	$C_8 H_3 (Sb O_2) O_{10}$.
Brechweinstein bei 200°	$C_8 H_2 K (Sb O_2) O_{10}$.
Weinsaures Antimonoxyd-Silberoxyd	$C_8 H_2 Ag (Sb O_2) O_{10}$.

α) *Neutrales Salz*, $C_8 H_4 (Sb O_2)_2 O_{12} + 2$ Aq. Dieses ist nach Berzelius der weisse körnige Niederschlag, der sich durch Fällen einer Lösung von Antimonoxyd in Weinsäure mit Alkohol bildet. Dieses Salz ist unlöslich in Wasser, verliert bei 100° die beiden Atome Krystallwasser, und bei 190° abermals 2 At. Wasser, so dass $C_8 H_2 (Sb O_2)_2 O_{10}$ zurückbleibt, welche Verbindung der wasserfreien Weinsäure entspricht.

β) *Saures Salz*, $C_8 H_5 (Sb O_2) O_{12}$ (?). Es scheint sich auf Zusatz von Alkohol zu einer Lösung des übersauren Salzes zu bilden[3]). Nach dem Trocknen bei 160° enthält dieser Niederschlag $C_8 H_3 (Sb O_2) O_{10}$ und entspricht der wasserfreien Weinsäure.

γ) *Uebersaures Salz*, $C_8 H_5 (Sb O_2) O_{12}$, $C_8 H_6 O_{12} + 5$ Aq.

---

1) Schwarzenberg, Ann. der Chem. und Pharm. LXI. p. 244.

2) Liebig, Ann. der Chem. und Pharm. XXVI. p. 132; Berzelius, Journ. f. prakt. Chem. XIV. p. 235; Poggend. Annal. XLII. p. 315; Dumas und Piria, Ann. de Chim. et de Phys. (3) V. p. 353; Ann. der Chem. u. Pharm. XLIV. p. 66; Journ. f. prakt. Chem. XXVII. p. 321.

3) Soubeiran und Capitaine, Journ. de Pharm. XXV. p. 742; Ann. der Chem. und Pharm. XXXIV. p. 204; Journ. f. prakt. Chem. XIX. p. 435.

Wenn man eine durch Auflösen von Antimonoxyd in Weinsäure erhaltene syrupdicke Lösung lange Zeit stehen lässt, so erhält man nach Péligot[1]) weinsaures Antimonoxyd in voluminösen Krystallen, die von der graden rectangulären Säule deriviren. Dieses Salz ist leicht löslich in Wasser und zerfliesst an feuchter Luft. Bei 160° verliert es 23,1 Proc. Wasser.

δ) *Doppelsalze.*

Weinsaures Antimonoxyd-Ammoniak, Ammoniak-Brechweinstein, $C_8 H_4 (Sb O_2) (N H_4) O_{12} + Aq.$ wird durch Sieden einer wässrigen Lösung von zweifach weinsaurem Ammoniak mit Antimonoxyd erhalten. Die filtrirte Lösung wird abgedampft und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die sich zuerst absetzenden ziemlich grossen Krystalle sind rhombische Oktaëder. Gewöhnliche Combination P . 2P . 0P . ∞ P. Neigung der Flächen P : P = 101° 8′; P : 2P = 165° 27′; P : 0P = 121° 39′; 2P : 0P = 107° 7′; ∞ P : 0P = 90°. Verhältniss der Axen, Brachydiagonale a : Makrodiagonale b : Hauptaxe c = 0,8923 : 1 : 1,0801. Spaltbarkeit parallel 0P. Die Krystalle sind oft hemiëdrisch verzerrt durch Vorherrschen abwechselnder Flächen von P. Sie sind isomorph mit dem gewöhnlichen Brechweinstein; sie sind aber im Wasser löslicher als der letztere; sie verwittern an der Luft und verlieren Ammoniak, wenn man einige Grade über 0° erwärmt.

Wenn ein Theil der Lösung des Ammoniak-Brechweinsteins in der mit dem gewöhnlichen Brechweinstein isomorphen Form angeschossen ist, so liefert die Mutterlauge oft noch stärker verwitternde rhombische Säulen, an den Seitenkanten (deren Winkel = 127 u. 53°) schwach abgestumpft und an den Enden widersinnig zugeschärft (Zuschärfungskante = 85° 30′ Pasteur).

Bei 100° verlieren die Krystalle 15,3 Proc. = 5 At. Wasser.

Weinsaures Antimonoxyd-Kali enthält $C_8 H_4 (Sb O_2) K O_{12} + Aq.$ Diese Verbindung ist der Brechweinstein (*Tartarus stibiatus seu emeticus*), der schon den ältern Chemikern bekannt war. Als der Entdecker des Brechweinsteins wird fast allgemein Mynsicht (gegen 1631) genannt, obgleich desselben

---

1) Péligot, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XX. p. 289; Journ. f. prakt. Chem. XLI. p. 381.

schon gegen das Ende des 15. Jahrhunderts von **Basilius Valentinus** Erwähnung geschieht.

Man stellt diese Verbindung dar, indem man ein Gemenge von 3 Th. Antimonoxyd und 4 Th. in Wasser vertheilten Cremor tartari eine halbe Stunde lang sieden lässt, wobei man von Zeit zu Zeit das verdampfte Wasser erneuert. Das Gemenge wird noch heiss filtrirt. Der Brechweinstein setzt sich aus der Flüssigkeit in Krystallen ab. Man kann bei dieser Darstellung das Antimonoxyd auch durch Antimonoxychlorür (**Algaroth's** Pulver) oder durch Antimonoxysulfuret (Antimonglas, *Vitrum Antimonii*) ersetzen.

Der Kalibrechweinstein ist dem Ammoniakbrechweinstein vollkommen isomorph. Sein Rotationsvermögen $(\alpha)_j = + 156^0\ 2$.

Er enthält 1 At. Krystallwasser, das er bei 100° verliert; diese Entwässerung findet zum Theil auch schon durch Aussetzen an die Luft statt, wobei die Krystalle undurchsichtig werden. Wenn man es bis auf 200° erhitzt, so verliert es ein zweites Atom Wasser und hat dann die Zusammensetzung $C_8 H_2 (Sb O_2) K O_{10}$, welche der der wasserfreien Weinsäure entspricht. Es bedarf zu seiner Auflösung 14,5 Th. kaltes und 1,9 Th. siedendes Wasser. Die wässrige Lösung giebt mit Alkohol einen krystallinischen Niederschlag; sie röthet Lakmus und schmeckt metallisch und ekelerregend.

Eine verdünnte Brechweinsteinlösung wird durch Ammoniak kaum getrübt; in einer concentrirten Lösung bewirkt das Ammoniak besonders in der Wärme einen weissen flockigen Niederschlag von Antimonoxyd, der in überschüssigem Ammoniak unlöslich ist. Die concentrirte Lösung wird durch Aetzkali weiss gefällt; der Niederschlag ist in überschüssigem Kali löslich. Kohlensaure Alkalien fällen eine Brechweinsteinlösung nach und nach, und nur unvollständig. Alle diese Niederschläge sind in Weinsäure löslich.

Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure bewirken in einer Brechweinsteinlösung weisse Niederschläge von basischen Antimonsalzen, welche im Ueberschusse dieser Säuren, so wie in Weinsäure löslich sind.

Quecksilberchlorid bewirkt einen Niederschlag von Quecksilberchlorür.

Schwefelwasserstoff giebt einen orangerothen Niederschlag von Antimonsulfuret.

Galläpfeltinctur fällt Brechweinstein weiss; sie trübt selbst eine verdünnte Lösung dieses Salzes.

Kalk-, Baryt-, Strontian-, Blei- und Silbersalze geben mit einer Lösung von Brechweinstein weisse Niederschläge, die aus weinsauren Doppelsalzen bestehen.

Wenn man Brechweinstein bis zum Rothglühen erhitzt, so erhält man eine mit Kohle gemengte Legirung von Kalium mit Antimon, welche das Wasser unter Wasserstoffentwickelung zersetzt. Dieses Gemenge ist äusserst pyrophorisch und deshalb sehr gefährlich, da es mit einigen Tropfen Wasser in Berührung gebracht, zu einer heftigen Detonation Veranlassung giebt.

Der Brechweinstein ist von heftiger Einwirkung auf den Organismus. Die Aerzte verschreiben ihn in der Dosis von 5—10 Centigrammen als Brechmittel; eine Gabe von einigen Decigrammen bewirkt schon heftige Zufälle und kann selbst den Tod nach sich ziehen.

In den Mutterlaugen von der Darstellung des Brechweinsteins findet man gewöhnlich ein anderes gummiartiges Salz, welches man auch durch Auflösen eines Gemenges von 9 Th. gewöhnlichem Brechweinstein und 4 Th. Weinsäure und Abdampfen der Lösung bei gelinder Wärme enthält.

Zuerst setzen sich aus der Lösung Krystalle von Brechweinstein ab; in der Ruhe aber giebt sie verworrene Krystalle, welche nach Knapp[1]), $C_8 H_4 (Sb O_4) K O_{12}$, $C_8 H_6 O_{12} + 5$ Aq. enthalten. Diese Krystalle sind demnach eine Verbindung von Brechweinstein mit Weinsäure. Sie erscheint in schiefen rhombischen Prismen, welche an der Luft verwittern und bei 100° 9,22 Theile Wasser verlieren. Alkohol bewirkt in der wässrigen Lösung einen Niederschlag von Brechweinstein, während zugleich Weinsäure in Lösung bleibt.

Knapp erhielt durch Sieden von 10 Th. Brechweinstein mit 16 Th. Cremor tartari in concentrirter Lösung ein anderes Salz in perlmutterglänzenden Schuppen, die sich wenig in Wasser lösen und $C_8 H_4 (Sb O_2) K O_{12}$, $3\ C_8 H_5 K O_{12}$ zu enthalten scheinen. Sie bestehen aus einer Verbindung von Brechweinstein mit Cremor tartari. Wenn man zu einer Auflösung dieses Salzes tropfenweise kohlensaures Kali setzt, so lange als noch Aufbrausen

1) Knapp, Ann. der Chem. u. Pharm. XXXII. p. 76.

stattfindet, und die Flüssigkeit abdampft, so erhält man wawellitähnliche, warzenförmig gruppirte Nadeln, die sich in Wasser leicht lösen. Sie bestehen vielleicht aus einer Verbindung von Brechweinstein mit neutralem weinsauren Kali. Weinsäure fällt daraus Blättchen des vorhergehenden Salzes.

Antimonsäure löst sich auch in Cremor tartari auf; die Flüssigkeit wird durch Salzsäure nicht gefällt und trocknet beim Abdampfen zu einer gummiartigen Masse ein[1]). Diese enthält wahrscheinlich $C_8 H_4 K (Sb O_4) O_{12} + Aq.$ wie die entsprechende Arsensäureverbindung.

Weinsaures Antimonoxyd-Natron, Natron-Brechweinstein, $C_8 H_4 (Sb O_2) Na O_{12} + Aq.$ wird wie der gewöhnliche Brechweinstein dargestellt. Er zieht Feuchtigkeit aus der Luft an. Die Krystalle gehören dem rhombischen Systeme an. (Gewöhnliche Combination $\infty P . \infty \breve{P} \infty . \infty \bar{P} \infty . 0P . \bar{P} \infty . {}^1/_2 \bar{R} \infty$. Verhältniss der Axen a : b : c = 1,08 : 1 : 0,9217. Neigung der Flächen $\infty P : \infty P = 85^0 20'$; $\infty P : \infty \bar{P} \infty = 137^0 20'$.)

Weinsaures Antimonoxyd-Lithion wird als durchsichtige Gallerte erhalten, die sich nach kurzer Zeit in kleine Prismen verwandelt.

Weinsaurer Antimonoxyd-Baryt, $C_8 H_4 (Sb O_2) Ba O_{12} + 2 Aq.$ wird durch Fällen des gewöhnlichen Brechweinsteins mit einem Barytsalz in Blättchen erhalten. Bei 250⁰ enthält er $C_8 H_2 (Sb O_2) Ba O_{10}$.

Weinsaurer Antimonoxyd-Strontian[2]), $C_8 H_4 (Sb O_2) Sr O_{12}$ ist ein krystallinischer, in siedendem Wasser fast unlöslicher Niederschlag, den man durch Mengen gesättigter Lösungen von Brechweinstein und salpetersaurem Strontian erhält. Die Lösung des letzteren Salzes löst eine weit grössere Menge des Niederschlags, als reines Wasser auf, und setzt es beim Erkalten in wasserfreien kleinen Prismen ab.

Wenn man 30—35 Th. salpetersauren Strontian mit 2 Th. Wasser und überschüssigem fein gepulverten weinsauren Antimon-

1) Knapp, Ann. der Chem. u. Pharm. XXXII. p. 76.

2) Geiger und Reimann, Magaz. f. Pharm. XVII. p. 128; Mitscherlich, Ann. de Chim. et de Phys. LXXV. p. 410.

oxyd-Strontian digerirt, so setzt die filtrirte Lösung bei freiwilligem Verdunsten grosse in kaltem Wasser leicht lösliche Krystalle ab, welche $C_8 H_4 (Sb O_2) Sr O_{12}$, $N O_6 Sr$ + Aq. enthalten. Die Lösung dieses Salzes setzt in der Siedehitze weinsaures Antimonoxyd-Strontian ab.

Weinsaurer Antimonoxyd-Kalk wird durch Fällen einer Brechweinsteinlösung mit einem Kalksalz dargestellt.

Weinsaures Uranyl-Antimonoxyd[1]), $C_8 H_4 (Sb O_2) (U O_2) O_{12}$ + 8 Aq. wird in gelben seidenglänzenden Nadeln erhalten, wenn man wässrige Lösungen von Brechweinstein und salpetersaurem Uranoxyd mischt und den entstandenen gallertartigen Niederschlag in siedendem Wasser löst. Das bei 200° getrocknete Salz hat die Zusammensetzung $C_8 H_2 (Sb O_2) (U O_2) O_{10}$.

Weinsaures Antimon-Bleioxyd, $C_8 H_4 (Sb O_2) Pb O_{12}$ ist der weisse Niederschlag, den essigsaures Bleioxyd in einer Brechweinsteinlösung bildet. Bei 230° enthält der Niederschlag $C_8 H_2 (Sb O_2) Pb O_{10}$.

Weinsaures Antimonoxyd-Silberoxyd, $C_8 H_4 (Sb O_2) Ag O_{12}$ ist der weisse Niederschlag, der beim Mischen von salpetersaurem Silberoxyd mit Brechweinstein entsteht. Er verliert 4,4 Proc. Wasser bei 160° und besteht alsdann aus $C_8 H_2 (Sb O_2) Ag O_{10}$.

§ 596. Weinsaure Arseniksäure und arsenige Säure[2]). Arsenige Säure und Arseniksäure können sich in zweifach weinsauren Alkalien auflösen und dem Brechweinstein ähnliche Doppelsalze bilden. Die mit der arsenigen Säure erhaltenen Verbindungen enthalten die Gruppe $(As O_2)$, die der Gruppe $(Sb O_2)$ in dem Brechweinstein ähnlich ist. Die mit Arseniksäure dargestellten Verbindungen enthalten die Gruppe $(As O_4)$.

α) Weinsaures Arsenik-Ammoniak, $C_8H_4(AsO_2)(NH_4) O_{12}$ + Aq. wird dargestellt, indem man arsenige Säure längere Zeit mit einer Lösung von zweifach weinsaurem Ammoniak sieden lässt; aus der filtrirten Flüssigkeit setzen sich zuerst Krystallrinden von zweifach weinsaurem Ammoniak mit etwas arseniger Säure ab, sodann bilden

1) Péligot, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XII. p. 466.

2) Mitscherlich, Lehrb. der Chem. 1847; Bd. II. p. 810; Pélouze, Ann. de Chim. et de Phys. (3) VI.; Werther, Journ. f. prakt. Chem. XXXII. p. 385.

sich, wenn die Flüssigkeit sehr concentrirt ist, grosse Krystalle des Doppelsalzes, die an der Luft schnell verwittern.

Das weinsaure Arsenik-Kali und weinsaure Arsenik-Natron werden auf dieselbe Weise dargestellt, krystallisiren aber schwieriger.

β) Weinsaure Arseniksäure. Um die Verbindung der Weinsäure mit Arseniksäure und Kali, $C_8 H_4 (As O_4) K O_{12} + 5$ Aq. zu erhalten, löst man nach Pelouze 1 Th. Arseniksäure in 5—6 Th. Wasser auf, setzt etwas weniger als 1 At. zweifach weinsaures Kali hinzu, und erhitzt sodann das Gemenge bis zum Sieden; es bildet sich ein krystallinisches Pulver von der angegebenen Zusammensetzung. Es ist noch vorzüglicher, Alkohol hinzuzusetzen, welcher das Salz fällt, letzteres mit Alkohol zu waschen und an der Luft zu trocknen. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und zersetzt sich sehr bald, indem zweifach weinsaures Kali frei wird. Es verliert sein Krystallwasser bei 100° und entwickelt bei höherer Temperatur kein Wasser mehr, ohne sich vollständig zu zersetzen.

§ 597. Weinsaures Zinnoxydul, $C_8 H_4 Sn_2 O_{12}$. Man erhält dieses Salz[1]), indem man eine concentrirte Lösung von Zinnoxydul in Essigsäure in eine siedende Lösung von Weinsäure giesst. Der Zusatz des Zinnsalzes bewirkt zuerst eine leichte Trübung, welche aber bald verschwindet; man fährt fort Zinnsalzlösung hinzuzusetzen, bis die Flüssigkeit zu krystallisiren beginnt. Bald sieht man noch in der siedenden sauren Flüssigkeit Krystalle sich bilden, deren Menge sich schnell vergrössert.

Dieses Salz ist weiss; unter dem Mikroskope erscheint es als aus quadratischen Prismen bestehend; es ist löslich in kaltem Wasser, löslicher in siedendem Wasser und wird durch Wasser selbst in der Siedehitze nicht zersetzt; in mit Weinsäure angesäuertem Wasser ist es noch leichter löslich, und seine Lösung wird durch Ammoniak nicht gefällt.

Beim Erhitzen zersetzt sich das weinsaure Zinnoxydul unter Verbreitung eines Geruches nach gebranntem Zucker und es bleibt Zinnsäure zurück.

Beim Behandeln des weinsauren Kalis oder weinsauren Ammo-

---

1) Bouquet, Recueil des trav. de la Societ. d'émulat. pour les sciences pharmac. Janv. 1847 p. 8.

niaks mit Zinnoxydul erhält man Salze, welche deutlich krystallisiren, und bei Gegenwart von Wasser sehr stabil zu sein scheinen.

Weinsaures Bleioxyd, $C_8 H_4 Pb_2 O_{12}$. Weisser krystallinischer Niederschlag, den man durch Fällen von salpetersaurem oder essigsaurem Bleioxyd mit Weinsäure erhält. Wenn man essigsaures Bleioxyd mit weinsaurem Kali mischt, so enthält der Niederschlag etwas essigsaures Salz.

Das weinsaure Bleioxyd ist leicht löslich in Salpetersäure und Weinsäure; aus der Lösung in Salpetersäure setzt sich beim Abdampfen nur neutrales weinsaures Bleioxyd ab.

Beim Sieden mit Wasser und Mangan- oder Bleisuperoxyd verwandelt es sich in ameisensaures Bleioxyd.

Es löst sich leicht in weinsaurem Ammoniak; die concentrirte Lösung erstarrt zu einer Gallerte.

Weinsaures Silberoxyd [1]), $C_8 H_4 Ag_2 O_{12}$. Wenn man in der Kälte eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit einer verdünnten Lösung von Seignettesalz, die mit Salpetersäure angesäuert ist, versetzt, so erhält man einen amorphen, käsigen Niederschlag von weinsaurem Silberoxyd; wenn die verdünnten Lösungen siedend gemischt werden, so bräunen sie sich und setzen braune Metallblättchen von Silber ab. Wenn man aber eine warme und mittelstarke Lösung von Seignettesalz zu einer verdünnten und bis auf 80° erwärmten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd setzt, bis der Niederschlag permanent bleibt (eine gewisse Menge des Silbersalzes muss unzersetzt bleiben), so erhält man beim Erkalten weisse, metallglänzende Blättchen.

Dieses Salz ist kaum löslich in Wasser und schwärzt sich am Lichte. In der Wärme entwickelt es, ohne sich aufzublähen, Kohlensäure und Pyroweinsäure, und hinterlässt einen schwammigen, glänzenden Rückstand von metallischem Silber.

Wenn man Chlorgas über das trockne Salz leitet, so zersetzt es sich schnell unter Bildung von Chlorsilber und brenzlichen Producten. Leitet man Chlorgas in Wasser, in welchem weinsaures Silberoxyd zertheilt ist, so entwickelt sich Kohlensäure und man erhält Chlorsilber, so wie unveränderte Weinsäure.

---

1) Liebig und Redtenbacher, Ann. der Chem. und Pharm. XXXVIII. p. 132; Erdmann, Journ. für prakt. Chem. XXV. p. 304.

Aus einer Auflösung von weinsaurem Silberoxyd in Ammoniak setzt sich beim Sieden metallisches Silber ab, während ein eigenthümliches Ammoniaksalz in Lösung bleibt. Letzteres krystallisirt beim Erkalten; es ist weniger löslich in Wasser als das weinsaure Ammoniak, und seine wässrige Lösung giebt mit Barytsalzen einen nicht krystallinischen Niederschlag, der sich in Salzsäure schwieriger als der weinsaure Kalk auflöst und dessen Lösung schon durch Ammoniak gefällt wird; alsdann röthet die Flüssigkeit immer noch Lakmus [1]).

In der Kälte zersetzen Kali und Natron das weinsaure Silberoxyd unter Abscheidung von Silberoxyd; in der Lösung scheint sich weinsaures Silberoxyd-Kali oder Natron zu befinden.

Weinsaures Quecksilberoxyd [2]). α) *Quecksilberoxydulsalz.* Dieses Salz bildet sich beim Mischen einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit einer Lösung von neutralem weinsauren Kali, oder auf Zusatz von Weinsäure zu einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul.

Es erscheint als weisses krystallinisches Pulver oder in Nadeln oder in glänzenden Blättchen. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Salpetersäure; durch siedendes Wasser wird es unter Zersetzung grau.

Weinsaures Quecksilberoxydul-Kali scheint durch Sieden von Quecksilberoxyd oder weinsaurem Quecksilberoxydul mit zweifach weinsaurem Kali erhalten werden zu können; es bildet kleine, farblose Prismen, die sich wenig in Wasser, sehr leicht in Salpetersäure lösen.

β) *Quecksilberoxydsalze.* Das weinsaure Quecksilberoxyd bildet einen weissen Niederschlag, den man durch Mengen von essigsaurem oder salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Weinsäure oder mit neutralem weinsauren Natron erhält. Es ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in verdünnter Salpetersäure.

Weinsaures Quecksilberoxyd-Ammoniak bildet kleine, in Wasser leicht lösliche Prismen, die man durch Sieden einer Lösung von zweifach weinsaurem Ammoniak mit Quecksilberoxyd erhält.

---

1) Werther, a. a. O.

2) Harff, Arch. der Pharm. V. p. 269; Burckhardt, ibid. (2) XI. p. 257.

Wenn man weinsaures Quecksilberoxyd mit Ammoniak zusammenrührt, so scheint sich weinsaures Mercurammoniumoxyd zu bilden [1]; es ist ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver. Diese Verbindung scheint identisch zu sein mit der, welche man durch Erhitzen von Quecksilberoxyd mit einer Lösung von neutralem weinsauren Ammoniak erhält; es löst sich dabei das Quecksilberoxyd unter Ammoniakentwickelung auf, und wenn man überschüssiges Quecksilberoxyd anwendet, scheidet sich eine weisse Verbindung ab. Aus der filtrirten Flüssigkeit scheiden sich beim Abdampfen Nadeln ab, und auf Zusatz von Wasser bildet sich ein weisser Niederschlag, der $C_8 H_4 (N H Hg_3)_2 O_{12} + 6$ Aq. enthält.

Weinsaures Quecksilberoxyd-Kali. Es bildet kleine, in Wasser wenig lösliche Prismen, die man durch Digeriren von zweifach weinsaurem Kali mit Quecksilberoxyd erhält.

Wenn man zweifach weinsaures Kali mit weissem Präcipitat (Quecksilberchloramid) kocht, so entwickelt sich Kohlensäure in reichlicher Menge, und aus der filtrirten Flüssigkeit setzen sich beim Abdampfen in Wasser wenig lösliche und Quecksilber enthaltende Salze ab. Die Mutterlaugen liefern Nadeln, die eine Verbindung von zweifach weinsaurem Kali mit Quecksilberchlorid, $2\ C_8 H_5 K O_{12}, Hg Cl + 6$ Aq. zu sein scheinen [2].

Weinsaures Palladiumoxydul. Weinsaure Alkalien fällen salpetersaures Palladiumoxydul hellgelb.

Metallderivate der Traubensäure oder Paraweinsäure.
Traubensaure oder paraweinsaure Salze.

§ 598. Die Traubensäure ist eben so wie Weinsäure eine zweibasische Säure. Die Zusammensetzung der traubensauren Salze wird durch dieselben Formeln, welche die Zusammensetzung der weinsauren Salze angeben, ausgedrückt:

Neutrale traubensaure Salze $C_8 H_4 M_2 O_{12} = C_8 H_4 O_{10}, 2\ M O$,

Zweifach oder saure traubensaure Salze $C_8 H_5 M\ O_{12} = C_8 H_4 O_{10}, \left.\begin{matrix} M O \\ H O \end{matrix}\right\}$.

---

1) Hirzel, Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIV. p. 263.

2) Kosmann, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXVII. p. 245; Journ. für prakt. Chem. XLVI. p. 87.

Die weinsauren Salze ähneln im hohen Grade den weinsauren Salzen, jedoch sind die krystallisirten traubensauren Salze nicht hemiëdrisch, und ihre Lösung ist ohne Wirkung auf die Polarisationsebene.

Die geringe Löslichkeit des traubensauren Kalkes gestattet auch, die traubensauren Salze von den weinsauren zu unterscheiden. Der traubensaure Kalk ist in der That in Wasser noch weniger löslich als der schwefelsaure Kalk, während der weinsaure Kalk ungefähr dieselbe Löslichkeit wie der schwefelsaure Kalk besitzt. Die Lösung des schwefelsauren Kalkes wird weder durch Weinsäure, noch durch weinsaure Salze gefällt, während die Traubensäure und ihre Salze nach einiger Zeit in dieser Lösung einen Niederschlag von traubensaurem Kalk erzeugen.

Wenn man zu der Lösung eines traubensauren Salzes Chlorcalcium setzt, den Niederschlag in verdünnter Salzsäure auflöst und in die salzsaure Lösung etwas Ammoniak giesst, so fällt fast sogleich traubensaurer Kalk als weisses Pulver nieder, das sich langsam absetzt. Wenn man eben so mit einem weinsauren Salze verfährt, so bildet sich auf Zusatz von Ammoniak zur salzsauren Lösung kein Niederschlag, und erst nach einigen Stunden setzen sich an den Wänden des Glases Krystalle von weinsaurem Kalk ab.

Die meisten traubensauren Salze sind von Fresenius analysirt worden [1]).

§ 599. Traubensaures Ammoniak. α) *Neutrales Salz*, $C_8 H_4 (NH_4)_2 O_{12}$. Man erhält es in rhombischen Prismen, wenn man eine mit Ammoniak neutralisirte Traubensäurelösung der freiwilligen Verdunstung überlässt. Vorherrschende Combination $\infty \breve{P} . \infty \breve{P}2 . \infty \breve{P} \infty . P . \bar{P} \infty . {}^3/_2 \bar{P} \infty$. Neigung der Flächen $\infty P : \infty P = 99^0\ 30'$ $\infty P : \infty \breve{P}2 = 160^0\ 50'$; $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty = 118^0$; $\bar{P} \infty : {}^3/_2 \bar{P} \infty = 169^0$. Verhältniss der Axen a : b : c = 0,5087 : 1 : 0,8466. Die Krystalle werden unter Ammoniakverlust an der Luft trübe; sie sind leicht löslich in Wasser, kaum löslich in Weingeist.

β) *Saures Salz*, $C_8 H_5 (NH_4) O_{12}$. Wenn man 1 Th. Trauben-

1) Fresenius, Ann. der Chem. und Pharm. XLI. p. 1; LIII. p. 230.

säure mit Ammoniak sättigt und zu der Lösung 1 Th. Traubensäure setzt, so fällt das saure Salz als krystallinisches Pulver nieder. Dieses Salz löst sich in 100 Th. Wasser bei 20°; in siedendem Wasser löst es sich in grösserer Menge. Es röthet Lakmus, löst sich aber nicht in Alkohol. Beim langsameren Erkalten der wässrigen Lösung krystallisirt es in monoklinoëdrischen Prismen, welche oft durch Vorherrschen der Endfläche O P die Form von Tafeln annehmen.

Traubensaures Kali. α) *Neutrales Salz*, $C_8 H_4 K_2 O_{12} + 4$ Aq. Wenn man Traubensäure mit kohlensaurem Kali sättigt, so erhält man beim langsameren Verdunsten hexagonale, dem rhombischen Systeme angehörende Tafeln (O P. ∞ P̆ ∞. ∞ P. Neigung der Flächen ∞ P̆ ∞ : ∞ P = 128° 20′). Die Krystalle lösen sich in 0,97 Th. Wasser von 25°; sie sind fast unlöslich in Alkohol. Bei 100° verlieren sie ihr Krystallwasser. Wenn man zu ihrer wässrigen Lösung eine Mineralsäure oder Traubensäure setzt, so wird zweifach traubensaures Kali gefällt.

β) *Saures Salz* oder zweifach traubensaures Kali, $C_8 H_5 K O_{12}$. Es wird wie das entsprechende Ammoniaksalz dargestellt. Die Krystalle brauchen zu ihrer Lösung 180 Th. Wasser von 19°, 139 Th. Wasser von 25° und 14,3 Th. siedendes Wasser; sie sind unlöslich in Alkohol, lösen sich aber leicht in Mineralsäuren.

Wenn man mit Ammoniak gesättigtes zweifach traubensaures Kali im leeren Raume über Kalk hinstellt, so erhält man nach Fresenius nur Gemenge von weinsaurem Kali und weinsaurem Ammoniak. Nach Pasteur krystallisirt das traubensaure Ammoniak-Kali nur schwierig und giebt beim langsamen Verdunsten gestreifte, nadelförmige Krystalle. Es sind rhombische Prismen (∞ P̆ ∞ : ∞ P = 130° 45′).

Traubensaures Natron. α) *Neutrales Salz*, $C_8 H_4 Na_2 O_{12}$. Es krystallisirt leicht in wasserfreien, rhombischen, in 2,63 Th. Wasser von 25° löslichen, in Alkohol unlöslichen Prismen.

β) *Saures Salz*, $C_8 H_5 Na O_{12} + 2$ Aq. Man erhält es durch Auflösen von gleichen Atomen des neutralen Salzes und Traubensäure und Fällen der Flüssigkeit mit Weingeist. Wenn man den Niederschlag aus warmem Wasser krystallisiren lässt, so erhält man monoklinoëdrische Prismen. Dieses Salz ist von angenehm saurem Ge-

schmack und verliert bei 100° 9,41 Proc. = 2 At. Krystallwasser. Es bedarf zu seiner Lösung 11,3 Th. Wasser von 19° und eine weit geringere Menge siedendes Wasser; es ist unlöslich in Alkohol.

Traubensaures Natron-Ammoniak. Wenn man eine wässrige Lösung von mit Ammoniak gesättigtem zweifach traubensauren Natron krystallisiren lässt, so erhält man ein Gemenge von gleichen Mengen von linkem und rechtem weinsauren Natron-Ammoniak (vergl. Seite 11). Das traubensaure Natron-Ammoniak scheint demnach nicht in wässriger Lösung bestehen zu können.

Dasselbe gilt von dem traubensauren Natron-Kali.

§ 600. Traubensaurer Baryt, $C_8H_4Ba_2O_{12} + 5$ Aq. Traubensäure erzeugt mit Barytwasser weisse Flocken, die sich in überschüssiger Säure auflösen; die Flüssigkeit trübt sich aber nach kurzer Zeit und setzt fast allen traubensauren Baryt als krystallinischen Niederschlag ab. Traubensaures Natron giebt mit Chlorbaryum denselben Niederschlag.

Der traubensaure Baryt ist fast unlöslich in kaltem Wasser und löst sich erst in 200 Th. siedendem Wasser auf; er ist leicht löslich in Salzsäure und Salpetersäure, unlöslich dagegen in Essigsäure und Aetzkali. Bei 200° verliert er 13,8 Proc. = 5 At. Wasser.

Traubensaurer Strontian, $C_8H_4Sr_2O_{12} + 8$ Aq. Traubensäure fällt aus Strontianwasser weisse, dicke Flocken. Traubensaures Kali giebt mit Chlorstrontium einen krystallinischen Niederschlag, welcher 22,87 Th. = 8 At. Wasser enthält, das bei 100° fortgeht. Dieses Salz ist fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in siedendem. Es löst sich leicht in Salzsäure, aber nicht in Essigsäure.

Traubensaurer Kalk, $C_8H_4Ca_2O_{12} + 8$ Aq. Traubensäure bildet mit Kalkwasser weisse Flocken, die sich in überschüssiger Traubensäure auflösen; die Lösung trübt sich aber schnell und setzt krystallinischen, neutralen traubensauren Kalk ab. Die Lösung der Traubensäure fällt selbst nach einiger Zeit eine wässrige Lösung von schwefelsaurem Kalk.

Der traubensaure Kalk erscheint als weisser, amorpher Niederschlag oder in feinen Nadeln. Die Krystalle verlieren bei 200° 27,75 Proc. = 8 At. Krystallwasser. Das Salz ist fast unlöslich in kaltem Wasser, löst sich aber leicht in Salzsäure und wird aus dieser Lösung durch Ammoniak gefällt. Es ist unlöslich in Essig-

säure und löst sich auch nicht mehr in Traubensäure, sobald es einmal krystallinisch geworden ist.

§ 601. Traubensaure Magnesia, $C_8H_4Mg_2O_{12} + 10 Aq$. Man erhält diese Verbindung durch Auflösen von kohlensaurer Magnesia in einer siedenden Lösung von Traubensäure und langsames Erkaltenlassen der Flüssigkeit. Das Salz krystallisirt in kleinen, geraden, rhombischen Prismen. Bei schnellem Erkalten oder bei fortgesetztem Abdampfen fällt es als weisses Pulver nieder. Es verwittert an trockner Luft und verliert bei 100° 8 At. oder 27,24 Proc. Krystallwasser; die übrigen zwei Atome verliert es erst bei 200°, aber ohne sich zu zersetzen. Es enthält im Ganzen 34,25 Proc. Wasser. Bei 19° bedarf 1 Th. Salz 120 Th. Wasser, um sich aufzulösen; es löst sich in einer geringeren Menge siedenden Wassers. Es ist unlöslich in Alkohol. Es löst sich in Traubensäure; aus der Flüssigkeit scheidet sich aber nur neutrales Salz und Krystalle von freier Säure ab.

Wenn man die zweifach traubensauren Salze der Alkalien in der Siedehitze mit kohlensaurer Magnesia sättigt, so setzt sich beim Erkalten nur das Magnesiasalz ab; bei fortgesetztem Abdampfen der Flüssigkeit erhält man eine syrupdicke Masse, die nach und nach beim Erkalten zu einem amorphen Doppelsalz erstarrt, aus welchem selbst siedendes Wasser nur eine sehr kleine Menge von traubensaurem Alkali auszieht.

Traubensaures Zinkoxyd. Metallisches Zink löst sich in einer Lösung von Traubensäure unter Wasserstoffentwickelung auf, und die Auflösung giebt beim Abdampfen farblose Nadeln von traubensaurem Zinkoxyd. In essigsaurem Zinkoxyd erzeugt Traubensäure einen gallertartigen, in Wasser kaum löslichen Niederschlag, der nur schwierig getrocknet werden kann.

Traubensaures Nickeloxydul, $C_8H_4Ni_2O_{12} + 10 Aq$. Wenn man eine wässrige Lösung von essigsaurem Nickeloxydul mit Traubensäure versetzt und abdampft, so erhält man grüne Nadeln, die an der Luft langsam und bei 100° schnell verwittern. Dieses Salz ist wenig löslich in Wasser, vorausgesetzt, dass man keine Traubensäure zusetzt. Es löst sich in Kali mit grüner Farbe auf; es löst sich gleichfalls in der Wärme in kohlensaurem Natron zu einer Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer Gallerte erstarrt. Es enthält 30,2 Proc. = 10 At. Wasser.

Traubensaures Kobaltoxydul. Frisch gefälltes Kobaltoxydul löst sich in Traubensäure auf; die Flüssigkeit giebt beim Verdunsten eine blassrothe Krystallrinde, die sich nur wenig in kaltem und siedendem Wasser löst. In Aetzkali ist sie mit schön violetter Farbe löslich; diese Lösung verändert sich beim Sieden nicht; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sie einen schmutzigblauen Niederschlag ab, während die Flüssigkeit hell wird.

Traubensaures Kupfer. α) *Kupferoxydulsalz.* Man stellt es durch Digestion von Kupferoxydul mit Traubensäure in einem verschlossenen Gefässe dar. Es ist leicht löslich in Wasser, und setzt sich daraus beim Erkalten in farblosen, rhombischen Prismen ab. Es oxydirt sich an der Luft und verwandelt sich in basisch traubensaures Kupferoxyd.

β) *Kupferoxydsalze.* Wenn man warme concentrirte Lösungen von Traubensäure und schwefelsaurem Kupferoxyd mit einander mengt, so setzen sich nach einiger Zeit aus der Flüssigkeit blassgrüne Tafeln ab. Eine verdünnte Lösung von essigsaurem Kupferoxyd giebt mit Traubensäure blassblaue Nadeln: $C_8 H_4 Cu_2 O_{12} + 4$ Aq. Dieses Salz ist wenig löslich in Wasser; es verliert bei 100° sein Krystallwasser (14,5 Proc.), und löst sich leicht in Salzsäure; die Lösung wird durch Kali schön blau gefärbt, wird aber selbst in der Siedehitze nicht entfärbt.

Die traubensauren Alkalien geben mit Kupferoxydsalzen einen grünen Niederschlag.

Traubensaures Kupferoxyd verhält sich gegen Alkalien eben so wie das weinsaure Kupferoxyd.

Wenn man zu einer gesättigten Lösung von traubensaurem Kupferoxyd in Aetznatron Alkohol setzt, so scheiden sich an den Wänden des Gefässes dunkelblaue Nadeln ab, während der Boden sich mit hellblauen Tafeln bedeckt. Diese Krystalle sind leicht durch ihre Form und ihre Farbe zu unterscheiden; ungeachtet dieser Unterschiede sind sie gleich zusammengesetzt: $C_8 H_4 Na_2 O_{12}$, $2 CuO + 8$ Aq.

Dieses Salz löst sich nur schwierig in kaltem Wasser; es ist leichter löslich in siedendem und verträgt selbst fortgesetztes Sieden, ohne Kupferoxydul abzusetzen. Wenn man überschüssiges Alkali hinzusetzt, so bildet sich bei längerem Sieden Kupferoxydul; in der Kälte findet aber selbst mit der Zeit keine Reduction statt.

Eine andere Verbindung erhält man in dunkelblauen Oktaëdern, wenn man zu einer nicht vollständig gesättigten Lösung von traubensaurem Kupferoxyd in Aetznatron Alkohol setzt.

Kohlensaures Natron verhält sich gegen traubensaures Kupferoxyd eben so wie gegen das weinsaure Salz; es findet Einwirkung statt, ohne dass sich jedoch ein krystallisirtes Salz erzeugt. Alkohol scheidet aus der Lösung eine Verbindung, welche ein basisches Kupferoxyd-Natronsalz zu sein scheint.

Traubensaures Eisenoxyd. Man erhält es durch Auflösen von Eisenoxydhydrat in Traubensäure und Abfiltriren des zugleich mit entstandenen basischen Salzes; es bildet sich beim Abdampfen der Flüssigkeit eine braune amorphe Masse, die sich leicht pulvern lässt, leicht löslich in Wasser ist und durch Alkalien nicht gefällt wird.

Mit Kali bildet das traubensaure Eisenoxyd ein Doppelsalz, das nach dem Abdampfen als eine dunkelbraune, körnige, zerfliessliche Masse erscheint. Es ist löslich in Traubensäure.

Traubensaures Manganoxydul, $C_8 H_4 Mn_2 O_{12} + 2 Aq$. Beim Behandeln von essigsaurem Manganoxydul mit Traubensäure und Abdampfen der Flüssigkeit, erhält man traubensaures Manganoxydul in kleinen, gelblich weissen Krystallen, die sich an der Luft und selbst bei 100° nicht verändern. Sie sind wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Säuren und Alkalien, selbst in Essigsäure und Ammoniak. Die alkaliscben Lösungen werden durch Säuren nicht gefällt, eben so wenig die sauren Lösungen durch Alkalien.

§ 602. Traubensaure Borsäure. Wenn man nach Fresenius 1 Th. Borsäure und 2 Th. zweifach traubensaures Kali auflöst und die Flüssigkeit im Wasserbade abdampft, so erhält man eine weisse, saure, fast krystallinische, zerreibliche, in Wasser leicht lösliche, aber nicht zerfliessliche Masse.

Aehnliche Producte erhält man, wenn man Borax und zweifach traubensaures Kali, oder Borax und zweifach traubensaures Natron auflöst. Diese Producte sind hygroskopisch.

Traubensaures Chromoxyd. Wenn man Chromoxydhydrat mit Traubensäure behandelt, so erhält man eine saure, violette Lösung, welche nach dem Verdunsten eine violette, in Wasser lösliche Krystallmasse hinterlässt. Alkohol fällt aus der Lösung ein

basisches Salz, das sich beim Trocknen schwärzt und sich erst auf Zusatz von Traubensäure in Wasser löst.

Mit Kali bildet das traubensaure Chromoxyd eine Flüssigkeit, welche nach dem Abdampfen eine dunkelviolette, fast schwarze Masse hinterlässt. Die Lösung wird durch Kalkwasser vollständig gefällt.

§ 603. Traubensaures Antimonoxyd gleicht der entsprechenden Weinsäureverbindung.

Traubensaures Antimonoxyd-Kali, $C_8H_4(SbO_2)KO_{12} + Aq.$ wird durch Sättigen einer siedenden Lösung von zweifach traubensaurem Kali mit Antimonoxyd erhalten. Es krystallisirt beim Erkalten der gesättigten Lösung in rhombischen Säulen, die mit vier Flächen zugespitzt sind (∞ P. $^1/_3$ P. Neigung der Flächen ∞ P : ∞ P = 85° 20′; ∞ P : $^1/_3$ P = 118°$_2$′; $^1/_3$ P : $^1/_3$ P = 140° 0′; id. von hinten = 142° 55′; Axen a : b : c = 1,074 : 1 : 0,9217. De la Provostaye).

Eben so wie der Brechweinstein verliert das bei 100° getrocknete Salz bei 260° noch 5,5 Proc. Wasser.

Traubensaure arsenige Säure. Die Darstellung dieser Salze ist schwierig und gelingt nicht immer. Werther [1]) stellt sie dar, indem er eine siedende Lösung von neutralem traubensauren Alkali zuerst mit etwas arseniger Säure, sodann mit Traubensäure behandelt, und so fortfährt, bis sich eine hinlängliche Menge des Salzes gebildet hat, während stets ein grosser Ueberschuss des zweifach traubensauren Salzes in Lösung bleibt. Beim Abdampfen scheidet sich das Doppelsalz und das zweifach traubensaure Salz, aber getrennt ab.

Traubensaures Arsenik-Ammoniak, $C_8H_4(AsO_2)(NH_4)O_{12} + Aq.$ wird in kleinen, verwitternden, in 10,62 Th. Wasser von 15° löslichen Krystallen erhalten. Die Lösung dieses Salzes zersetzt sich beim Abdampfen zum grössten Theile in arsenige Säure und zweifach traubensaures Ammoniak.

Traubensaures Arsenik-Kali, $C_8H_4(AsO_2)KO_{12} + 3\,Aq.$ bildet deutliche, perlmutterglänzende Krystalle, welche bei 100° verwittern und 4,23 Proc. Wasser verlieren. Der Rest des Wassers geht erst zwischen 155 und 170° fort. Das Salz erträgt eine Temperatur von 250°, ohne sich zu verändern; bei 255° giebt

1) Werther (1844), Journ. für prakt. Chem. XXXII. p. 385.

es Wasser und brenzliche Producte ab. Das wasserfreie Salz löst sich in einer sehr kleinen Menge warmen Wassers auf; die Lösung lässt sich aber nicht zur Krystallisation abdampfen, ohne dass sich das Salz zum Theil zersetzt und zweifach weinsaures Kali absetzt, während arsenige Säure in der Mutterlauge gelöst bleibt. Das Salz löst sich bei 16° in 7,96 Th. Wasser.

Traubensaures Arsenik-Natron, $C_8 H_4 (As O_2) Na O_{12} + 5$ Aq. wird leichter als das vorstehende Salz erhalten; es setzt sich nur mit einer sehr geringen Menge von zweifach traubensaurem Natron ab. Es enthält 14,9 Proc. Wasser, von welchen 10,65 Proc. oder 4 At. bei 100° fortgehen; das fünfte Atom wird erst bei 130° ausgetrieben. Es bildet grosse, perlmutterglänzende, nicht verwitternde und in 14,6 Th. Wasser von 19° lösliche Krystalle.

Traubensaures Zinkoxydul. Ein leicht lösliches, krystallisirbares Salz.

§ 604. Traubensaures Bleioxyd; $C_8 H_4 Pb_2 O_{12}$ (bei 100°). Man erhält es krystallisirt, wenn man in eine warme Lösung von essigsaurem Bleioxyd tropfenweise eine Lösung von Traubensäure giesst, bis der Niederschlag sich nicht mehr auflöst. Beim Erkalten krystallisirt das Salz in glänzenden Körnern und zuweilen auch in Nadeln. Das Salz löst sich in der Wärme in Traubensäure auf.

Traubensaures Silberoxyd, $C_8 H_4 Ag_2 O_{12}$. Wenn man eine mittelconcentrirte und warme Lösung von zweifach traubensaurem Ammoniak zu einer bis auf 80—85° erwärmten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd giesst, bis der Niederschlag permanent wird, so erhält man beim Erkalten schöne, glänzende Schuppen von traubensaurem Silberoxyd, welche sich in Wasser weniger leicht lösen, als das weinsaure Silberoxyd. Es löst sich in Ammoniak auf.

Traubensaures Quecksilberoxydul. Traubensäure bewirkt in salpetersaurem Quecksilberoxydul einen weissen, schweren Niederschlag, der sich am Lichte bald färbt. Dieser Niederschlag ist unlöslich in Wasser und Traubensäure, leicht löslich aber in Salpetersäure.

Metallderivate der Metaweinsäure. Metaweinsaure Salze.

§ 605. Die metaweinsauren Salze haben dieselbe Zusammensetzung wie die weinsauren und traubensauren Salze.

Die Löslichkeit und die Krystallform des zweifach metaweinsauren Ammoniaks und des metaweinsauren Kalkes unterscheiden diese Salze von den entsprechenden weinsauren Salzen.

In wässriger Lösung verwandeln sich die metaweinsauren Salze beim Sieden schnell in weinsaure Salze.

Die metaweinsauren Salze sind von Laurent und Gerhardt beschrieben und analysirt worden [1]).

§ 606. Metaweinsaures Ammoniak. Das *saure Salz*, $C_8 H_5 (N H_4) O_{12}$ wird leicht erhalten, wenn man Ammoniak in nicht hinreichender Menge zu einer concentrirten Lösung einfach geschmolzener Weinsäure setzt: nach einigen Augenblicken bildet sich ein krystallinischer Niederschlag, den man zuerst mit weingeisthaltigem Wasser und dann mit Alkohol wäscht. Das zweifach metaweinsaure Ammoniak lässt sich leicht von dem entsprechenden weinsauren Salze unter dem Mikroskope unterscheiden: das zweifach metaweinsaure Salz fällt stets in Nadelgruppen, die in der Mitte dicker sind, nieder, während das zweifach weinsaure Salz in schönen, glänzenden Schuppen niederfällt, die schiefe Parallelogramme oder längliche, sechsseitige Tafeln bilden. Man braucht beide Arten von Krystallen nur einmal unter dem Mikroskop gesehen zu haben, um sie nicht wieder zu verwechseln. Das zweifach metaweinsaure Salz ist übrigens weit löslicher und fällt bei einiger Verdünnung der Flüssigkeit nicht daraus nieder.

Das Verhalten beider Salze zu Chlorcalcium gestattet ebenfalls keine Verwechselung. Das metaweinsaure Salz fällt Chlorcalcium nicht, das weinsaure Salz fällt es; sättigt man das metaweinsaure Salz mit Ammoniak, so erhält man nur bei Anwendung sehr concentrirter Lösungen einen Niederschlag, und dieser aus metaweinsaurem

1) Laurent und Gerhardt, Compt. rend. des trav. de Chim. 1849 p. 1; Journ. für prakt. Chem. XLVI. p. 362.

Kalke bestehende Niederschlag unterscheidet sich auch durch die Form von dem entsprechenden weinsauren Salze.

In lauem Wasser kann man das zweifach metaweinsaure Ammoniak unverändert umkrystallisiren; durch Sieden verwandelt es sich aber in zweifach weinsaures Ammoniak.

Metaweinsaures Kali. *Saures Salz*, $C_8H_8KO_{12}$ hat dasselbe Aussehen, dieselben Reactionen und dieselbe Zusammensetzung wie das Ammoniaksalz.

Neutralisirt man Metaweinsäure mit Kali und giesst zur Auflösung Alkohol, so fällt ein wasserhelles Oel nieder, das langsam in Gestalt des neutralen weinsauren Kalis krystallisirt; seine Auflösung giebt mit Kalksalzen einen Niederschlag, der aus quadratischen Oktaëdern von weinsaurem Kalk besteht.

Metaweinsaurer Baryt, $C_8H_4Ba_2O_{12} + 2$ Aq. Man erhält diese Verbindung durch doppelte Zersetzung aus neutralem metaweinsaurem Ammoniak in Gestalt von an einander hängenden Kügelchen. Eben so wie das entsprechende weinsaure Salz enthält dieses Salz bei 160° 1 At. Krystallwasser.

Metaweinsaurer Kalk. Das *neutrale Salz*, $C_8H_4Ca_2O_{12} + 8$ Aq. ist löslicher als das entsprechende weinsaure Salz, und wird nicht sogleich aus einer verdünnten Lösung gefällt, wenn man neutrales metaweinsaures Ammoniak mit einem Kalksalz versetzt; bei Anwendung von zweifach metaweinsaurem Salze entsteht gar kein Niederschlag; der bisweilen im ersten Augenblick flockige Niederschlag wird nach einigen Sekunden körnig, und zeigt unter dem Mikroskop eine von dem weinsauren Salze ganz verschiedene Form. Letztere erscheint fast immer in quadratischen Oktaëdern, während das metaweinsaure Salz bald unregelmässige und linsenförmige Körner, bald kleine Prismen bildet, deren Enden nicht symmetrisch sind, das eine derselben ist abgerundet, während das andere gerade ist oder in einen stumpfen Winkel endigt.

Bei 160° enthält der metaweinsaure Kalk nur noch 2 At. Wasser; bei 230° ist er wasserfrei.

Einmal im krystallinischen Zustande, löst sich das neutrale metaweinsaure Kali nur sehr schwierig in siedendem Wasser und verwandelt sich in weinsaures; in kaltem Wasser aber löst es sich sehr leicht, wenn man dasselbe mit etwas Salzsäure oder Salpetersäure ansäuert; neutralisirt man darauf die Flüssigkeit mit Ammo-

niak, so sieht man nach einiger Zeit neutralen metaweinsauren Kalk sich von Neuem absetzen, der sich durch seine Krystallform von dem entsprechenden weinsauren Salze unterscheiden lässt.

Wenn man bei 220° getrockneten metaweinsauren Kalk in Salzsäure auflöst und die Lösung durch Ammoniak fällt, so erhält man nach Laurent und Gerhardt nur Oktaëder des weinsauren Salzes.

Metallderivate der Isoweinsäure. Isoweinsaure Salze.

§ 607. Die neutralen isoweinsauren Salze haben die Zusammensetzung der zweifach weinsauren und zweifach traubensauren Salze:

Neutrale isoweinsaure Salze $C_8 H_5 M O_{12}$.

Man erhält die isoweinsauren Alkalien durch Behandeln der löslichen wasserfreien Weinsäure mit Alkalien. Sie sind unlöslich in Alkohol, durch welchen sie aus ihrer wässrigen Lösung als Syrup gefällt werden. Der isoweinsaure Kalk ist durch seine grosse Löslichkeit bemerkenswerth.

Wenn man eine Lösung von isoweinsaurem Salz sieden lässt, so wird sie sauer und giebt weinsaures oder traubensaures Salz.

Die isoweinsauren Salze sind von Laurent und Gerhardt[1]) beschrieben und analysirt worden.

§ 608. Isoweinsaures Ammoniak ist ein zerfliessliches Salz, das man auf dieselbe Weise wie das Kalisalz darstellt. Wenn man dieses syrupartige Salz gelinde erhitzt, so wird es allmälig fest und verwandelt sich in krystallinisches metaweinsaures Salz, ohne Ammoniak zu entwickeln. Es ist also neutrales isoweinsaures Ammoniak mit dem zweifach metaweinsauren Ammoniak isomer.

Isoweinsaures Kali, $C_8 H_5 K O_{12}$ wird als Oel gefällt, wenn man zu einer weingeistigen Kalilösung in der Kälte lösliche wasserfreie Weinsäure setzt, so dass erstere im geringen Ueberschusse vorhanden ist. Das Oel wird zur Reinigung mit Alkohol

---

1) Laurent und Gerhardt, a. a. O.; Journ. für prakt. Chem. XLVI. p. 365.

gewaschen. Es ist nicht krystallisirbar und zerfliesslich. Setzt man das syrupartige Salz der Einwirkung gelinder Wärme aus, so verwandelt es sich nach und nach und zum Theil in zweifach metaweinsaures Salz.

Es ist bemerkenswerth, dass dieses Salz, dessen Zusammensetzung der eines sauren weinsauren Salzes entspricht, sich selbst bei Gegenwart von überschüssigem Kali bildet.

Isoweinsaurer Kalk, $C_8H_5CaO_{12}$ (bei 150°). Laurent und Gerhardt stellen dieses Salz dar [1]), indem sie die lösliche wasserfreie Weinsäure in kaltem Wasser lösten und mit Ammoniak sättigten, die Flüssigkeit in eine concentrirte Lösung von essigsaurem Kalk gossen, und in das Gemenge unter gutem Umrühren tropfenweise Alkohol setzten. Es sammelt sich an dem Boden ein Niederschlag in Form eines dicken, durchsichtigen und kaum gefärbten Oeles an. Es muss vermieden werden, zu viel Alkohol auf einmal in das Gemenge zu giessen: das isoweinsaure Salz würde sich sonst in Flocken ausscheiden, die sich nicht vereinigen lassen, und durch Waschen auf einem Filter gereinigt werden müssten, wodurch ein Theil des Salzes zersetzt werden würde. Hat man die hinreichende Menge isoweinsaures Salz gefällt, so giesst man die überstehende Flüssigkeit ab und setzt zu dem Niederschlag unter fortwährendem Umrühren Alkohol; nach einigen Augenblicken wird derselbe plötzlich fest und wie krystallinisch. Diese Krystallisation ist aber nur scheinbar und das Product zeigt unter dem Mikroskop keine regelmässige Form. Es wird mit dem Glasstab zerdrückt, 2—3 Mal mit Alkohol abgespült und endlich auf Papier ausgebreitet. In diesem Zustande ist es zur Analyse vollkommen geeignet, und braucht nur noch im Luftbade getrocknet zu werden. Es löst sich sehr leicht in kaltem Wasser, und giebt eine gegen Pflanzenfarben völlig indifferente Lösung. Das Wesentlichste bei dieser Methode ist, schnell zu

---

1) Frémy hat unter dem Namen *tartralsaurer Kalk* ein leicht lösliches Kalksalz beschrieben, das er durch Sättigen einer Lösung von längere Zeit geschmolzen gewesener Weinsäure mit Kreide und Fällen mit Alkohol darstellt. Das so erhaltene Kalksalz ist aber nur ein Gemenge; beim Trocknen zersetzt es sich in einen löslichen und unlöslichen Theil (metaweinsauren Kalk). Der nach dem oben beschriebenen Verfahren dargestellte Kalk löst sich nach Trocknen vollständig in Wasser auf.

arbeiten, einige Minuten sind zur Darstellung einer zur Analyse erforderlichen Menge hinreichend.

Das bei 150° getrocknete Salz ist wasserfrei und löst sich in Wasser sehr leicht wieder auf, ohne einen unlöslichen Rückstand zu hinterlassen. Es ist in Alkohol gänzlich unlöslich und wird durch denselben aus seiner wässrigen Lösung in sehr voluminösen, weissen Flocken gefällt; die auf einem Filter gesammelten Flocken trocknen an der Luft nur sehr schwierig und geben einen klebrigen Rückstand, der zum Theil zersetzt ist, da er Lakmus röthet.

Wenn man die wässrige Lösung bis zum Sieden erhitzt, so wird sie sauer und setzt Krystalle von neutralem metaweinsaurem Kalk ab.

Isoweinsaures Kupferoxyd, $C_8 H_5 Cu O_{12}$ (bei 150°). Wenn man eine Lösung von isoweinsaurem Ammoniak mit essigsaurem oder schwefelsaurem Kupferoxyd mischt, so bildet sich kein Niederschlag; aber auf Zusatz von Alkohol wird isoweinsaures Kupferoxyd als grüne schleimige Masse ausgeschieden, die man auf ähnliche Weise wie das Kalksalz zur Analyse geeignet darstellt.

Isoweinsaures Bleioxyd erscheint als weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag, wenn man eine Lösung von isoweinsaurem Kalk mit essigsaurem Bleioxyd mischt. Er zersetzt sich beim Auswaschen.

Isoweinsaures Silberoxyd. Ein weisser, in viel Wasser löslicher Niederschlag.

Methyl-, Aethyl-, Amyl.... Derivate der Weinsäure. Weinsäureäther.

§ 609. Die Weinsäureäther sind weinsaure Salze, in welchen das Metall durch eine aequivalente Menge an Methyl, Aethyl oder Amyl ersetzt worden ist:

Methyl-Weinsäure $$C_{10} H_8 O_{12} = C_8 H_5 (C_2 H_3) O_{12} = C_8 H_4 O_{10}, \left.\begin{matrix} C_2 H_3 O \\ H O \end{matrix}\right\}.$$

Weinsaures Methyloxyd $$C_{12} H_{10} O_{12} = C_8 H_4 (C_2 H_3)_2 O_{12} = C_8 H_4 O_{10}, \left.\begin{matrix} C_2 H_3 O \\ C_2 H_3 O \end{matrix}\right\}.$$

Aethyl-Weinsäure $C_{12}H_{10}O_{12} = C_8H_5(C_4H_5)O_{12} = C_8H_4O_{10}, \left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ HO \end{matrix}\right\}.$

Weinsaures Aethyloxyd $C_{16}H_{14}O_{12} = C_8H_4(C_4H_5)_2O_{12} = C_8H_4O_{10}, \left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ C_4H_5O \end{matrix}\right\}.$

Amyl-Weinsäure $C_{18}H_{16}O_{12} = C_8H_5(C_{10}H_{11})O_{12} = C_8H_4O_{10}, \left.\begin{matrix} C_{10}H_{11}O \\ HO \end{matrix}\right\}.$

§ 610. Methyl-Weinsäure, Methyloxydweinsäure, Weinmethylensäure, zweifach weinsaures Methyloxyd[1]), $C_{10}H_8O_{12}$. Die Weinsäure löst sich in Holzgeist leichter als in Weingeist auf und bildet schneller die entsprechende Aethersäure.

Man löst Weinsäure in dem gleichen Gewicht Holzgeist in der Siedehitze auf und dampft die Flüssigkeit unter 100° zur Syrupsconsistenz ab. Enthält der Rückstand noch freie Weinsäure, was leicht durch Kali nachgewiesen werden kann, so giesst man den übergegangenen Holzgeist in die Retorte zurück und setzt die Erhitzung im Wasserbade fort; man erhält so eine syrupdicke Flüssigkeit, welche beim freiwilligen Verdunsten weisse, farblose, sauer schmeckende Prismen von Methyl-Weinsäure liefert.

Dieser Körper wird durch die Feuchtigkeit der Luft kaum verändert; er ist leicht löslich in kaltem Wasser und löst sich in allen Verhältnissen in siedendem. In Alkohol und Holzgeist ist er leicht löslich, wenig löslich in Aether.

Durch fortgesetztes Sieden nimmt die wässrige Lösung 2 At. Wasser auf und bildet Holzgeist und Weinsäure.

Bei der Einwirkung der Wärme geben die Krystalle neben anderen Producten Wasser, Holzgeist und essigsaures Methyloxyd.

Die Auflösung der Methyl-Weinsäure löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwickelung auf. Sie giebt mit Kalk- und Barytwasser Niederschläge, die sich in einem geringen Säureüberschuss auflösen.

---

1) Dumas und Péligot (1836), Ann. de Chim. et de Phys. LXI. p. 200; Journ. f. prakt. Chem. VIII. p. 62; Guérin-Varry, Ann. de Chim. et de Phys. LXII. p. 77; Ann. der Chem. und Pharm. XXII. p. 237; Journ. f. prakt. Chem. IX. p. 360; Dumas und Piria, Ann. de Chim. et de Phys. (3) V. p. 373; Ann. der Chem. und Pharm. XLIV. p. 66; Journ. f. prakt. Chem. XXVII. p. 321.

Sie fällt schwefelsaures Kali nicht; mit essigsaurem Bleioxyd giebt sie einen pulvrigen Niederschlag.

Die methyl-weinsauren Salze verwandeln sich durch Sieden ihrer wässrigen Lösung in weinsaure Salze und in Holzgeist.

Das Kalisalz, $C_{10}H_7KO_{12}$ krystallisirt in weissen, rechteckigen Prismen, die sich leichter in warmem, als in kaltem Wasser lösen und im leeren Raume 4,2 Proc. Krystallwasser (Guérin; nach Dumas und Piria ist das Salz wasserfrei) verlieren. Wird dieses Salz längere Zeit mit Wasser gekocht, so verwandelt es sich in Holzgeist und in zweifach weinsaures Kali.

Das Natronsalz bildet sich als körniger Niederschlag, wenn man Methyl-Weinsäure in Natron giesst; dieser Niederschlag löst sich in viel Wasser.

Das Barytsalz scheint $C_{10}H_7BaO_{12} + Aq.$ zu enthalten. Wenn man eine holzgeistige Barytlösung mit einer gleichfalls holzgeistigen Weinsäurelösung mischt, so erhält man einen Niederschlag von methylweinsaurem Baryt, der beim Waschen mit Wasser schnell in weinsauren Baryt übergeht.

Der methylweinsaure Baryt ist weiss und von bitterem Geschmack, krystallisirt in graden Prismen und löst sich leichter in warmem als in kaltem Wasser. Die bis auf 160° erhitzten Krystalle geben eine syrupähnliche Flüssigkeit von lauchähnlichem Geruche, die Wasser, Holzgeist, essigsaures Methyloxyd und eine Substanz enthält, welche letztere durch Abdampfen krystallisirt erhalten werden kann.

Das Bleisalz bildet sich durch Mischen von Methyl-Weinsäure mit essigsaurem Bleioxyd; bei Gegenwart von überschüssiger Säure wird dieser Niederschlag krystallinisch.

Das Silbersalz entsteht auf Zusatz von Methyl-Weinsäure zu einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd.

Weinsaures Methyloxyd, $C_{12}H_{10}O_{12}$ wird auf dieselbe Weise wie das weinsaure Aethyloxyd erhalten [1]).

§ 611. Aethyl-Weinsäure, Aetherweinsäure, zweifach

---

1) Demondésir (1851), Compt. rend. XXXIII. p. 227; Ann. der Chem. und Pharm. LXXX. p. 301; Journ. f. prakt. Chem. LIV. p. 56; Pharm. Centralbl. 1851 p. 785. —

weinsaures Aethyloxyd [1]), $C_{12}H_{10}O_{12}$. Wenn man Weinsäure längere Zeit mit absolutem Alkohol sieden lässt, und darauf die Flüssigkeit nach dem Verdünnen mit Wasser mit kohlensaurem Baryt sättigt, so erhält man unlöslichen weinsauren Baryt und eine Lösung von äthylweinsaurem Baryt, der sich beim Abdampfen krystallinisch absetzt. Durch Zersetzen dieses Salzes mit Schwefelsäure erhält man die Aethyl-Weinsäure.

Sie bildet lange farblose rhombische Prismen, die ohne Geruch sind und angenehm süsslich sauer schmecken. Sie sind sehr hygroskopisch, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Ihre wässrige Lösung zersetzt sich durch fortgesetztes Sieden vollständig in Weingeist und Weinsäure. Sie löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwickelung auf.

Die Aethyl-Weinsäure zersetzt sich bei der trocknen Destillation unter Bildung von Weingeist, Wasser, Essigäther, Essigsäure, ölbildendem Gase, Pyroweinsäure etc.

Salpetersäure verwandelt sie in Essigsäure, Kohlensäure und Oxalsäure.

Wenn man eine wässrige Lösung von Aethyl-Weinsäure tropfenweise zu Barytwasser setzt, so bildet sich ein Niederschlag, der in dem Masse, als die Flüssigkeit neutral wird, sich vermindert; im neutralen Zustande ist die Flüssigkeit trübe. Wenn man fortfährt, Säure hinzuzusetzen, so erscheint der Niederschlag wieder. Dieses Resultat ist dem mit Weinsäure erhaltenen durchaus entgegengesetzt. Durch Salpetersäure verschwinden diese Niederschläge, schwieriger aber, wenn überschüssige Aethyl-Weinsäure vorhanden ist.

Mit Kalkwasser bildet sich ein Niederschlag, der sich in überschüssiger Säure auflöst. Mit Kali und Natron entstehen keine Niederschläge.

Mit neutralem essigsauren Bleioxyd erhält man kleine Prismen, welche in Aethyl-Weinsäure und Salpetersäure unlöslich sind. Mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bildet sich ein im Ueberschuss der Säure unlöslicher Niederschlag.

---

1) Morian (1814), Trommsdorff's Journal XXIII. p. 2. 43; Trommsdorff, ibid. XXIV. p. 1. 11—27; Guérin-Varry (1836), Ann. de Chim. et de Phys. LXII. p. 57; Liebig's Annal. XIX. p. 198; XXII. p. 237; Journ. f. prakt. Chem. VIII. p. 197; IX. p. 360.

Die äthylweinsauren oder ätherweinsauren Salze krystallisiren im Allgemeinen gut, fühlen sich fettig an und sind ohne Geruch. Sie sind fast alle leicht löslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol. Beim Sieden ihrer Lösungen zersetzen sie sich in weinsaure Salze und in Alkohol.

Das Ammoniaksalz bildet feine seidenglänzende biegsame Nadeln, die man durch freiwilliges Verdunsten der mit kohlensaurem Baryt gesättigten Aethyl-Weinsäure erhält.

Das Kalisalz, $C_{12}H_9KO_{12}$ bildet farblose, in Alkohol wenig lösliche Prismen. Aus einer wässrigen Lösung dieses Salzes setzt sich beim Kochen zweifach weinsaures Kali ab. Die Krystalle des äthylweinsauren Salzes gehören nach De la Provostaye dem rhombischen Systeme an. Gewöhnliche Combination $\infty\breve{P}2 . \infty\breve{P}\infty . \breve{P}\infty . P$. Neigung der Flächen $\infty\breve{P}2 : \infty\breve{P}2 = 120^0\ 8'$; $\infty\breve{P}2 : \infty\breve{P}\infty = 119^0\ 56'$; $\infty\breve{P}2 : \breve{P}\infty = 101^0\ 5'$; $\infty\breve{P}\infty : \breve{P}\infty = 112^0\ 39'$; $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty = 134^0\ 41'$. Verhältniss der Axen $a : b : c = 0,4174 : 1 : 0,2879$. Spaltbarkeit parallel $\infty\breve{P}\infty$.

Das Natronsalz krystallisirt bald in rhomboidalen, bald in rechteckigen Blättern.

Das Barytsalz, $C_{12}H_9BaO_{12} + 2$ Aq. schiesst in schönen Tafeln an, welche dem rhombischen Systeme anzugehören scheinen; es ist farblos und von etwas bitterem Geschmacke.

Das Kalksalz, $C_{12}H_9CaO_{12} + 5$ Aq. bildet Prismen oder rechteckige Schuppen, die bei 100⁰ in ihrem Krystallwasser schmelzen.

Das Zinksalz krystallisirt in rechtwinkligen, fettig anzufühlenden Prismen.

Das Bleisalz bildet weisse perlmutterglänzende Krystallnadeln, die sich nicht in Aethyl-Weinsäure, wohl aber in Salpetersäure lösen. Man stellt es aus Aethyl-Weinsäure und essigsaurem Bleioxyd dar.

Das Kupfersalz, $C_{12}H_9CuO_{12} + 6$Aq. bildet blaue, seidenglänzende und verwitternde Nadeln, die man durch Auflösen von Kupferoxyd in Aethyl-Weinsäure erhält.

Das Silbersalz, $C_{12}H_9AgO_{12}$ krystallisirt in Prismen, die sich wenig in kaltem Wasser lösen. Man erhält sie durch Zusatz

von Aethyl-Weinsäure oder einem äthyl-weinsauren Alkali zu einer Silberoxydlösung. Sie lassen sich nicht bis 100°, ohne sich zu zersetzen, erhitzen.

Weinsaures Aethyloxyd [1]) oder Weinsäureäther, $C_{16}H_{14}O_{12}$. Man erhält es durch Hindurchleiten von salzsaurem Gas durch eine weingeistige Lösung von Weinsäure, oder durch Neutralisiren der sauren Flüssigkeit mit einem kohlensauren Salz und wiederholtes Schütteln mit Aether, welcher das weinsaure Aethyloxyd auflöst und in der Wärme als Rückstand hinterlässt.

Das weinsaure Aethyloxyd mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser und wirkt auf das polarisirte Licht. Es erträgt eine hohe Temperatur, ohne sich zu zersetzen; in der Wärme liefert es beträchtliche Mengen von Traubensäure [2]); bei der trocknen Destillation wird es vollständig zerstört.

Beim Behandeln mit Ammoniak giebt es, je nachdem die Reaction längere oder kürzere Zeit dauert, tartramsaures Aethyloxyd oder Tartramid.

§ 612. Amyl-Weinsäure, Amyloxydweinsäure, zweifach weinsaures Amyloxyd [3]), $C_{18}H_{16}O_{12}$. Wenn man Weinsäure in einem Destillirapparate mit Amylalkohol behandelt, so erhält man einen syrupartigen Rückstand, aus welchem sich nach 24 Stunden eine weisse Substanz absetzt, die vermittelst Aether von der syrupartigen Flüssigkeit, in welcher sie entstanden ist, getrennt werden kann. Nach dem Verflüchtigen des Aethers bleibt die Amyl-Weinsäure als saurer, sehr bitter schmeckender Syrup zurück. Beim Behandeln mit kohlensaurem Kalk giebt sie amyl-weinsauren Kalk, der in perlmutterglänzenden, fettig anzufühlenden Nadeln krystallisirt.

Wird eine Auflösung dieses Salzes mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gefällt, so bilden sich perlmutterglänzende Blättchen von amyl-weinsaurem Silberoxyd, $C_{18}H_{15}AgO_{12}$, die wenig löslich sind.

Die amyl-weinsauren Salze verwandeln sich durch Sieden ihrer wässrigen Lösung in Amylalkohol und in weinsaure Salze.

---

1) Demondésir, a. a. O.

2) Pasteur, Compt. rend. XXXVII. p. 163.

3) Balard (1844), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XII. p. 309.

Methyl-, Aethyl-.... Derivate der Traubensäure. Traubensaure Aether.

§ 613. Die traubensauren Aether haben dieselbe Zusammensetzung wie die weinsauren Aether. Man kennt bis jetzt erst folgende:

Methyl-Traubensäure $C_{10}H_8O_{12} = C_8H_5(C_2H_3)O_{12}$;
Aethyl-Traubensäure $C_{12}H_{10}O_{12} = C_8H_5(C_4H_5)O_{12}$.

§ 614. Methyl-Traubensäure, Methyloxydtraubensäure, Paramethylenweinsäure, zweifach traubensaures Methyloxyd[1]), $C_{10}H_8O_{12}$. Sie wird auf dieselbe Weise wie die Methyl-Weinsäure dargestellt. Sie bildet gerade rectanguläre Säulen, welche durch Abstumpfung der Seitenkanten in rhombische Säulen übergehen. Wasser, Alkohol und Aether verhalten sich gegen diese Säure wie gegen die Methyl-Weinsäure. Durch siedendes Wasser wird sie in Holzgeist und in Traubensäure zersetzt.

Eine Auflösung von Methyl-Traubensäure löst Zink und Eisen unter Wasserstoffentwickelung auf.

Mit Barytwasser giebt sie einen in überschüssiger Säure und in Wasser löslichen Niederschlag. Mit Kalkwasser bildet sie einen aus sternförmig gruppirten Nadeln bestehenden Niederschlag, der sich in überschüssiger Säure nicht auflöst. Sie wird weder durch ätzendes, noch durch kohlensaures Natron gefällt.

Das Kalisalz, $C_{10}H_7KO_{12} + Aq.$ bildet gerade Prismen, die sich durch fortgesetztes Sieden in Holzgeist und in zweifach traubensaures Kali zersetzen.

Ueberschüssige Methyl-Traubensäure bildet mit wässrigem Kali einen pulverförmigen, in viel Wasser löslichen Niederschlag.

Das Barytsalz, $C_{10}H_7BaO_{12} + 4\ Aq.$ krystallisirt in monoklinoëdrischen Prismen. Es enthält 4 At. Krystallwasser, die zum Theil beim Trocknen in der Luft fortgehen. Im nicht verwitterten Zustande erweicht es bei 60° und giebt bei 100° Dämpfe ab, die sich zu schönen Krystallgruppen verdichten. Es löst sich leichter in warmem als in kaltem Wasser; in Holzgeist und absolutem Alkohol ist es unlöslich.

---

1) Guérin-Varry (1836), Ann. de Chim. et de Phys. LXII. p. 77; Ann. der Chem. und Pharm. XXII. p. 252; Journ. f. prakt. Chem. IX. p. 376.

Das Bleisalz wird durch Fällen von essigsaurem Bleioxyd mit Methyl-Traubensäure dargestellt; in einem Ueberschusse der Säure ist der Niederschlag löslich.

Das Silbersalz wird durch Zusatz von Methyl-Traubensäure zu einer ziemlich concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd erhalten; der Niederschlag löst sich ebenfalls in überschüssiger Säure auf.

§ 615. Aethyl-Traubensäure, Wein-Traubensäure, Aethertraubensäure, zweifach traubensaures Aethyloxyd [1]), $C_{12}H_{10}O_{12}$ wird wie die Aetherweinsäure dargestellt, da aber die Traubensäure sich in Alkohol minder leicht löst als die Weinsäure, so wendet man 1 Th. Traubensäure auf 4 Th. absoluten Alkohol an; auch kocht man in einer Retorte gelinde unter Cohobation, bis die zur Syrupdicke gebrachte Lösung in der Kälte nicht mehr absetzt, verdünnt sie dann mit Wasser, sättigt mit kohlensaurem Baryt, verdunstet das Filtrat bei 50—60° an der Luft und zersetzt das krystallisirte Bleisalz durch Schwefelsäure.

Die Aethyl-Traubensäure krystallisirt in farblosen schiefen rhombischen Säulen, deren Basis weniger schief gegen die Seitenkanten geneigt ist, als bei der Aethyl-Weinsäure; die Krystalle sind zerfliesslich.

Sie verhält sich gegen Wasser, Alkohol und Aether wie die Aethyl-Weinsäure. Die Lösung ist ohne Wirkung auf das polarisirte Licht. Sie zersetzt sich in der Siedehitze in Alkohol und Traubensäure, die sich im krystallinischen Zustande absetzt.

Wärme, Schwefelsäure und Salpetersäure, Zink und Eisen verhalten sich gegen diese Säure wie gegen Aethyl-Weinsäure.

Mit Kali giebt sie einen pulverförmigen Niederschlag. Mit Natron oder kohlensaurem Natron giebt sie einen opalisirenden Niederschlag, der vor der vollständigen Neutralisation der Flüssigkeit sich bildet, und mit der Säurequantität zunimmt; dieser Niederschlag ist in kaltem Wasser unlöslich.

Gegen Barytwasser verhält sich diese Säure genau wie die Aethyl-Weinsäure. Mit Kalkwasser bildet sich ein in überschüssiger Säure und in Wasser unlöslicher Niederschlag, der sich aber in Salpetersäure leicht löst.

---

1) Guérin-Varry (1836), a. a. O.

Sie trübt weder schwefelsauren Baryt, noch schwefelsaures Natron.

Sie fällt essigsaures Bleioxyd, so wie eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd weiss.

Die äthyl-traubensauren Salze haben dieselben chemischen Eigenschaften wie die äthyl-weinsauren Salze, sie bilden aber nicht so schöne Krystalle und einige unter ihnen enthalten mehr Krystallwasser, als die entsprechenden äthyl-weinsauren Salze. Dieses Wasser kann ihnen im leeren Raume entzogen werden.

Das Kalisalz, $C_{12}H_9KO_{12} + 2$ Aq. erscheint in Prismen, welche dem monoklinoëdrischen Systeme angehören. Es verliert im leeren Raume 7,56 Proc. Wasser.

Das Barytsalz, $C_{12}H_9BaO_{12} + 2$ Aq. krystallisirt in zu Warzen vereinigten weissen kleinen Nadeln. Es löst sich leichter in warmem als in kaltem Wasser. In absolutem Alkohol und Holzgeist ist es nicht löslich.

Das Silbersalz, $C_{12}H_9AgO_{12}$ hat dieselben Eigenschaften wie das entsprechende äthyl-weinsaure Salz.

Salpetersaure Derivate der Weinsäure[1]).

§ 616. Nitroweinsäure. Die Weinsäure löst sich als sehr feines Pulver schnell in $4^1/_2$ Th. Salpetersäure (NHO_6). Setzt man zu der Lösung ein gleiches Volumen Schwefelsäure und schüttelt das Ganze um, so gerinnt es zu einer weissen kleisterähnlichen Masse. Man befreit dieses Gemisch von dem grössten Theil der Schwefelsäure; indem man es einen oder zwei Tage unter eine Glocke zwischen poröse Platten bringt. Man erhält so eine leichte, weisse, seidenglänzende Masse, welche an der Luft reichliche weisse Dämpfe entwickelt. Man reinigt sie durch Lösen in kaum lauem Wasser und sofortiges Wiederabkühlen der Lösung in Wasser von 0°. Die Flüssigkeit gerinnt zu einer aus seidenglänzenden, verworrenen Krystallen gebildeten Masse, welche man auf einem Trichter ablaufen lässt, wobei

1) Dessaignes (1852), Compt. rend. XXXIV. p. 731; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXII. p. 362; Journ. f. prakt. Chem. LVI. p. 460; Liebig u. Kopp's Jahresber. 1852 p. 475.

sie ihr Volumen vermindert. Die Krystalle werden vollständig durch Pressen zwischen Fliesspapier gereinigt.

Diese Säure ist sehr unbeständig. Wird sie nämlich mit Ammoniak gesättigt und dann nach Zusatz von Ammoniumsulfhydrat erhitzt, so zersetzt sie sich unter Aufbrausen und Abscheidung von Schwefel, und aus der filtrirten und verdampften Flüssigkeit krystallisirt neutrales weinsaures Ammoniak.

Eben so zersetzt sich die rohe Säure an der feuchten Luft, giebt weisse Dämpfe von Salpetersäure von sich und geht endlich wieder ganz in Weinsäure über[1]).

§ 617. Tartronsäure, $C_8H_4O_{10}$. Wenn man Nitroweinsäure in Wasser gelöst, der freiwilligen Zersetzung überlässt, oder mit Schwefelwasserstoffgas oder mit Kali oder Bleioxyd behandelt, so bildet sich die mit der Aepfelsäure homologe Tartronsäure.

Sobald die wässrige Nitroweinsäurelösung einigen Graden über 0° ausgesetzt wird, entwickeln sich Gasblasen. Die Entwickelung nimmt allmälig zu und die Flüssigkeit wird bläulich. Das Gas besteht aus $^5/_6$ Stickstoffoxyd und $^1/_6$ Kohlensäure. Nach mehreren Tagen hört die Gasentwickelung auf. Erhitzt man dann die Flüssigkeit auf 40—50°, so entsteht ein lebhaftes Aufbrausen von reiner Kohlensäure; durch Concentration der erwärmten Flüssigkeit erhält man fast nur Oxalsäure. Ueberlässt man aber die Flüssigkeit, welche in der Wärme nicht mehr Gas entwickelt, einer Temperatur von kaum 30°, so entwickeln sich, wenn sie concentrirt wird, einige Gasblasen, und es bilden sich Krystalle der neuen Säure.

Sie bildet ziemlich grosse Prismen, die an der Luft entweder durchsichtig bleiben, oder halb undurchsichtig und gleichsam fasrig werden. Sie verlieren bei 100° kein Wasser. Im Oelbade erhitzt schmelzen sie erst bei 175°, entwickeln Gas, aber kein Wasser und hinterlassen einen nicht krystallinischen, wenig gefärbten und in Wasser fast unlöslichen Rückstand. Wird die Tartronsäure bei 180° erhitzt, bis sich kein Gas mehr entwickelt, so bleibt in der Retorte eine wenig gefärbte Masse, die terpentinartig ist, und nach einigen Tagen fest und zerreiblich wird. Als Pulver mit heissem Wasser

1) Möglicherweise ist die Nitroweinsäure von Dessaignes identisch mit der von Reinsch (Jahrb. f. prakt. Pharm. XVIII. p. 189) durch Behandeln von Weinsäure mit rauchender Salpetersäure dargestellten Säure. W.

gewaschen, ist sie nach dem Trocknen weiss, fast geschmacklos, unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heissem Wasser. Sie schmilzt bei 180° und verliert dabei kein Wasser. Sie löst sich in Kali zu einem neutralen Salze, dessen Säure dieselbe Zusammensetzung wie die von Strecker entdeckte Glycolsäure $C_4H_4O_6$ hat und damit identisch zu sein scheint[1]).

Jener in Wasser unlösliche Körper, der sich bei der Destillation der Tartronsäure bildet, ist das Glycollid $C_4H_2O_4$, das sich zur Glycolsäure zu verhalten scheint wie das Lactid zu Milchsäure. Gut ausgewaschen ist dieser Körper ohne Geschmack und wird beim Trocknen, wahrscheinlich indem ein Theil in Hydrat übergeht, etwas sauer.

Die Bildung des Glycollids und der Glycolsäure lässt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

$$\underbrace{C_6H_4O_{10}}_{\text{Tartronsäure.}} = \underbrace{C_4H_2O_4}_{\text{Glycollid.}} + C_2O_4 + H_2O_2;$$

$$\underbrace{C_4H_2O_4}_{\text{Glycollid.}} + KO, HO = \underbrace{C_4H_3KO_6}_{\text{Glycolsaures Kali.}}.$$

Die wässrige Lösung der Tartronsäure verändert sich in der Siedehitze nicht; sie fällt nicht Chlorcalcium, Chlorbaryum, essigsaures Kali, schwefelsaure Magnesia, schwefelsaures Kupferoxyd und Eisenchlorid, selbst bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak. Sie fällt aber salpetersaures Blei-, Silberoxyd und Quecksilberoxydul, so wie Quecksilberchlorid. Alle diese Niederschläge werden bald schwer und deutlich krystallinisch. Sie fällt auch essigsauren Baryt, essigsaures Kupferoxyd und essigsauren Kalk. Der letztere Niederschlag ist in Salmiak auflöslich.

Das tartronsaure Silberoxyd ist ein Niederschlag, der $C_6H_2Ag_2O_{10}$ enthält.

---

1) Vergleiche Dessaignes (1854), Compt. rend. XXXVIII. p. 44; Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXIX. p. 339; und Pharm. Centralbl. 1854 p. 131. So wie Strecker (vergleiche Bd. I. p. 256) die *Glycolsäure* erhielt, da sie nicht krystallisiren wollte, meint Dessaignes, sei sie nicht rein gewesen, denn Dessaignes hat die Glycolsäure aus dem Glycocoll dargestellt und krystallisirt erhalten. Die a. a. O. p. 257 angegebenen Eigenschaften der Glycolsäure sind demnach zu berichtigen.— Es ist ferner nach Dessaignes sehr wahrscheinlich, dass die von Cloëz unter dem Namen *Homolactinsäure* (vergl. Bd. I. p. 258) beschriebene Säure nur unreine Glycolsäure sei. W.

Das neutrale Ammoniaksalz fällt Chlorcalcium und Chlorbaryum.

Das saure Ammoniaksalz $C_6H_3(NH_4)O_{10}$ krystallisirt in schönen Prismen. Wenn man nach Dessaignes dieses Salz im Oelbade erhitzt, so schmilzt es bei 150° und giebt dabei viel Kohlensäure. Nach einiger Zeit verlangsamt sich die Gasentwickelung. Unterbricht man die Operation zu dieser Zeit, so hat man einen dicken, farblosen, zerfliesslichen Syrup, der aus einem Ammoniaksalz (wahrscheinlich aus glycolsaurem Ammoniak) besteht. Erhitzt man noch 1 oder 2 Stunden länger, so geht in den Retortenhals kohlensaures Ammoniak über; der Rückstand in der Retorte erstarrt nun krystallinisch. Durch Umkrystallisiren erhält man daraus farblose, schöne Krystalle von Glycolamid $C_4H_5NO_4$, einem Körper, der dieselbe Zusammensetzung hat wie das Glycocoll (vgl. Bd. I. p. 247) und sich zu diesem verhält wie Lactamid (Bd. I. p. 777) zu Alanin (Bd. I. p. 757). Das Glycolamid ist in Wasser sehr leicht löslich, wenig löslich in Alkohol, und besitzt einen faden, etwas süsslichen Geschmack. Es reagirt schwach sauer. In der Kälte mit Kali übergossen, riecht es nach Lauge, beim Erwärmen giebt es Ammoniak. Glycolamid, mit Kali gekocht, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, giebt Glycolsäure. Das Glycolamid entsteht auch beim Auflösen von Glycollid in Ammoniak in der Wärme. Beide Darstellungsarten des Glycolamids lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$\underbrace{C_6H_3(NH_4)O_{10}}_{\text{Zweifach tartronsaures Ammoniak.}} = \underbrace{C_4H_5NO_4}_{\text{Glycolamid.}} + C_2H_4 + H_2O_2.$$

$$\underbrace{C_4H_2O_4}_{\text{Glycollid.}} + NH_3 = \underbrace{C_4H_5NO_4}_{\text{Glycolamid.}}.$$

Amide der Weinsäure.

§ 618. Die Amide, welche den beiden Ammoniaksalzen der Weinsäure entsprechen, sind die Tartraminsäure und das Tartramid:

Tartraminsäure $C_8H_7NO_{10} = C_8H_5(NH_4)O_{12} - 2\,HO$.

Tartramid $C_8H_8N_2O_8 = C_8H_4(NH_4)_2O_{12} - 4\,HO$.

§ 619. Tartraminsäure[1], $C_8H_7NO_{10}$. Wenn man über mit Alkohol befeuchtete Weinsäure einen Strom Ammoniakgas leitet, so erhält man zwei Flüssigkeitsschichten. Die obere ist Alkohol, die untere enthält tartraminsaures Ammoniak.

Dieses Salz ist unlöslich in Wasser, löslich in allen Verhältnissen in Wasser. Durch Alkohol wird es aus seiner wässrigen Lösung als Flüssigkeit gefällt. In der Wärme verliert es Wasser, wird fest und nimmt ein etwas krystallinisches Gefüge an. Seine wässrige Lösung zersetzt Chlorcalcium nicht, wenn man aber in das Gemenge beider Salze Ammoniak giesst, so entsteht ein reichlicher Niederschlag, der beim Sieden zusammenbäckt.

Der tartraminsaure Kalk giebt mit Platinchlorid keinen Niederschlag. Wenn man seine Lösung sieden lässt, so bildet sich nach und nach saurer weinsaurer Kalk und Ammoniak.

Das tartraminsaure Aethyloxyd[2], Tartramethan, entsteht durch vorsichtig geleitete Einwirkung von weingeistiger Ammoniakflüssigkeit auf weinsaures Aethyloxyd. Durch Ammoniak wird es in Tartramid verwandelt.

§ 620. Tartramid[3], $C_8H_8N_2O_8$ erhält man durch fortgesetzte Einwirkung von Ammoniak auf weinsaures Aethyloxyd. Es ist ein krystallisirter Körper, der auf das polarisirte Licht einwirkt.

Aus reinem Wasser krystallisirt ist das Tartramid niemals oder doch nur sehr selten hemiëdrisch. Wenn man aber in dem Augenblicke, wo man eine heisse Lösung von Tartramid zum Krystallisiren hinstellt, einen Tropfen Ammoniak zu der Flüssigkeit setzt, so zeigen beinahe alle Krystalle und oft sogar sehr entwickelte hemiëdrische Flächen.

Das rechte und das linke Tartramid verbinden sich beide mit dem gewöhnlichen wirksamen Malamid. Die entstehenden Verbindungen haben genau dieselbe Zusammensetzung, aber ihre Krystallformen und Löslichkeiten sind verschieden. Die das linke

---

1) Laurent (1845), Compt. rend. des trav. de Chim. 1845 p. 153.

2) Demondésir (1851), Compt. rend. XXXIII. p. 229; Ann. der Chem. und Pharm. LXXX. p. 301; Journ. f. prakt. Chem. LIV. p. 56; Pharm. Centralbl. 1851 p. 785; Liebig und Kopp's Jahresber. 1851. p. 514.

3) Demondésir (1851), a. a. O.; Pasteur, Compt. rend. XXXV. p. 176; Journ. f. prakt. Chem. LVIII. p. 62.

Tartramid enthaltende Verbindung ist bei weitem löslicher als die andere.

Wasserfreie Pyroweinsäure.

Zusammensetzung: $C_{10} H_6 O_6$.

§ 621. Sie bildet sich in kleiner Menge [1]) bei der Destillation der Pyroweinsäure; um letztere vollständig zu entwässern, muss man dieselbe über glasige Phosphorsäure destilliren.

Sie ist ein farbloses Oel, ist bei 20° ohne Geruch, riecht bei 40° nach Essig, schmeckt anfangs süsslich und dann scharf und sauer wie das Pyroweinsäurehydrat. Sie ist schwerer als Wasser, und wird bei —10° noch nicht fest; sie ist vollkommen neutral und siedet bei 230°, ohne sich zu verändern.

In Alkohol löst sie sich leicht auf; durch Wasser wird sie aus dieser Lösung gefällt und nach und nach in Krystalle von Pyroweinsäurehydrat verwandelt. Durch Alkalien wird sie schnell in pyroweinsaures Salz verwandelt.

Pyroweinsäure (Brenzweinsäure).

Zusammensetzung $C_{10} H_8 O_8 = C_{10} H_6 O_6, 2 HO$.

§ 622. Diese Säure, deren Existenz zuerst von Guyton-Morveau angegeben wurde, bildet sich bei der trocknen Destillation der Weinsäure und Traubensäure [2]).

Bei der trocknen Destillation der Weinsäure erhält man ebenso wie bei der anderer nicht flüchtiger Säuren, je nach der Temperatur, welche man anwendet, sehr verschiedene Producte in veränderlicher

---

1) Arppe (1847), De acido pyrotartarico, Helsingfors 1847; Ann. d. Chem. u. Pharm. LXVI. p. 73; Pharm. Centralbl. 1848 p. 865; Liebig u. Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 510.

2) V. Rose, Gehler's Journ. III. p. 598; Goebel, N. Trommsdorff's Journ. X. p. 1 u. 26; Gruner, ibid. XXIV. p. 2. 55; Pélouze, Ann. de Chim. et de Phys. LVI. p. 297; Liebig's Annal. XIII. p. 58; Poggend. Annal. XXXVI. p. 65; Journ. f. prakt. Chem. III. p. 54; Weniselos, Ann. der Chem. u. Pharm. XV. p. 146; Arppe, a. a. O. u. LXXXVII. p. 228; Pharm. Centralbl. 1854 p. 106; Völckel (1854), Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIX. p. 57; Pharm. Centralbl. 1854 p. 289.

Menge. Nimmt man die Destillation über offenem Feuer vor, so bilden sich nach Pelouze brenzliche Oele, Kohlenwasserstoff, Wasser, Kohlensäure, Essigsäure und eine sehr kleine Menge Pyroweinsäure; in der Retorte bleibt Kohle in reichlicher Menge zurück. Zwischen 200—300° bilden sich noch dieselben Producte, es bildet sich aber mehr Kohlensäure und Pyroweinsäure. Zwischen 175 und 190° bemerkt man kaum Spuren von Oel, wohl aber Wasser, Kohlensäure und Pyroweinsäure in reichlicher Menge.

Weniselos, der sich gleichfalls mit den Producten der trocknen Destillation der Weinsäure beschäftigt hat, erhielt nach diesem Verfahren nur Pyrotraubensäure, während ihm die trockne Destillation des Cremor tartari Pyroweinsäure in grosser Menge gab. Zu demselben Resultat wie Weniselos gelangte auch Arppe.

Nach der von Pelouze beobachteten Reaction geben 2 Moleküle Weinsäure 1 Molek. Pyroweinsäure, 6 Molek. Kohlensäure und 4 Molek. Wasser:

$$2\underbrace{C_8H_6O_{12}}_{\text{Weinsäure.}} = \underbrace{C_{10}H_8O_8}_{\text{Pyroweinsäure.}} + 6CO_2 + 4HO.$$

Nach Schlieper bildet sich die Pyroweinsäure durch fortgesetzte Einwirkung von Salpetersäure auf Fettsäure [1]. Nach Völckel [2] ist die Pyroweinsäure ein Zersetzungsproduct der von Berzelius mit dem Namen *Pyrotraubensäure* (vergl. § 626) bezeichneten Flüssigkeit.

Zur Darstellung der Pyroweinsäure aus dem Weinstein verfährt man nach Weniselos auf folgende Weise: Man füllt eine Retorte bis zu zwei Drittheilen mit Weinstein an und versieht die Retorte mit einer tubulirten Vorlage; man erhitzt anfangs langsam und verstärkt sodann das Feuer; bald bilden sich weisse Dämpfe, die zum grossen Theile aus Wasser, Essigsäure und Kohlenwasserstoff bestehen. Unmittelbar darauf verdichten sich in der Vorlage Tropfen einer braunen, sauren Flüssigkeit, die von einem dunkelgrünen Oele begleitet ist.

---

1) Schlieper, Ann. der Chem. u. Pharm. LXX. p. 121; u. Pharm. Centralbl. 1849 p. 459. — Nach einer mündlichen Mittheilung von Bouis bildet sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Fettsäure nur Bernsteinsäure, nach Wagner vielleicht auch Korksäure; vergl. Journ. f. prakt. Chem. LVII. p. 437.

2) Völckel, a. a. O. p. 74.

Man setzt die Operation fort, bis keine Flüssigkeit mehr übergeht. Man unterbricht sie und trennt mittelst eines Filters die ölige Substanz von dem flüssigen Producte. Die filtrirte Flüssigkeit reagirt schwach sauer, ist gelblich und besitzt einen stechenden Geschmack. Um daraus die Pyroweinsäure darzustellen, dampft man im Wasserbade ab, bis sich auf der Oberfläche kleine Krystallgruppen mehr bilden, und stellt die Flüssigkeit zur freiwilligen Verdunstung in die Sonne. Nach einiger Zeit scheidet sich die Pyroweinsäure in Krystallkörnern ab. Um aber vollkommen reine Krystalle zu erhalten, krystallisirt man sie wiederholt aus destillirtem Wasser um, bis sie vollkommen farblos sind. Die Mutterlauge enthält noch eine grosse Menge Pyroweinsäure, gemengt mit etwas öliger Substanz; um sie von letzterer zu befreien, behandelt man die Mutterlauge mit etwas rauchender Salpetersäure (da die Thierkohle ohne Wirkung ist): die Salpetersäure zersetzt das brenzliche Oel bei gelinder Wärme und lässt die Pyroweinsäure unverändert. Man dampft die Flüssigkeit ein, um alle Salpetersäure auszutreiben, löst dann den Rückstand in reinem Wasser und reinigt ihn durch wiederholtes Umkrystallisiren. Man erhält auf diese Weise eine ziemliche Menge Pyroweinsäure.

Arppe hat zur Darstellung der Pyroweinsäure ein Verfahren benutzt, das schon von Millon und Reiset[1]) benutzt worden war und darin besteht, Weinsäure mit Bimssteinpulver gemischt zu destilliren. Dieser Angabe zufolge unterwirft man pulverisirte Weinsäure zu gleichen Theilen mit Bimssteinpulver gemischt, über offenem Kohlenfeuer der trocknen Destillation. Eine solche Operation geht ganz ruhig vor sich, bis die Zersetzung vollendet und in der Retorte eine dunkelbraune Masse übrig geblieben ist; es entwickelt sich Kohlensäure, Wasser, etwas Essigsäure und brenzliches Oel, welches mit der Pyroweinsäure in die Vorlage übergeht und das Destillat als eine dünne Schicht bedeckt. Nach beendigter Destillation, was, wenn man 1 Kilogramm Weinsäure genommen hat, gewöhnlich in 12 Stunden geschieht, wird die übergegangene Flüssigkeit, welche stark sauer ist, mit Wasser vermischt, das Oel mittelst eines nassen Filtrums von der Säure getrennt, die durchgegangene saure Auflösung in mässiger Wärme zur anfangenden Krystallisation abgedunstet und zum Anschiessen in Ruhe gelassen. Sie erstarrt dann zu einer stark

1) Millon und Reiset, Ann. de Chim. et de Phys. (3) VIII. p. 288.

gefärbten krystallinischen Masse, welche nach brenzlichem Oele und Essigsäure riecht, und nach dem Auspressen zwischen Fliesspapier eine hellbraune Farbe hat. Diese unreine Säure kann nun zwischen mit Alkohol benetztem Fliesspapier ausgebreitet und so gereinigt werden. Da aber hierbei auch viel Säure verloren geht, so ist es zweckmässiger, die unreine Säure auf einer dicken Schicht Fliesspapier auszubreiten, sie mit kleinen, Alkohol enthaltenden Glasgefässen zu umgeben und eine geräumige Glasglocke überzustürzen. Die Alkoholdämpfe schlagen sich auf das brenzliche Oel nieder und lösen dieses vorzugsweise auf; die gefärbte Auflösung wird vom Fliesspapier aufgesogen, und die Säure bleibt mit vollkommen weisser Farbe zurück. Diese so entfärbte Säure ist aber noch nicht vollkommen rein, wie man aus ihrem Geruche schliessen kann. Sie wird deshalb in Wasser aufgelöst, mit Salpetersäure einige Zeit lang bei gelinder Wärme digerirt und zur Krystallisation eingedampft. Gewöhnlich wird sie durch eine solche Behandlung so rein, dass man sie nur zu schmelzen braucht, um die überschüssige Salpetersäure auszutreiben und ein vollkommen farb- und geruchloses Product zu erhalten. Es ist jedoch hierbei zu bemerken, dass die Pyroweinsäure schon einen gewissen Grad von Reinheit haben muss, bevor man sie mit Salpetersäure behandeln darf. Denn nur die reine oder fast reine Pyroweinsäure widersteht der zersetzenden Einwirkung der Salpetersäure. Die Ausbeute an reiner Pyroweinsäure, die nach dieser Methode erhalten wird, beträgt ungefähr 7 Proc. der angewandten Weinsäure und ist daher um vielmal grösser als die, welche die trockne Destillation der ungemengten Weinsäure oder des Weinsteins liefert, die kaum auf 1 Proc. angeschlagen werden kann.

Die Pyroweinsäure krystallisirt in schiefen rhombischen Säulen und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether; 1 Th. Pyroweinsäure löst sich in $1^1/_2$ Th. Wasser von 20°. Sie schmilzt bei 100°, beginnt bei 190° zu sieden und verflüchtigt sich darauf, wobei sich ein Theil der Säure in wasserfreie Pyroweinsäure umwandelt.

Eine concentrirte Lösung von Pyroweinsäure wird durch Baryt-, Strontian- und Kalkwasser nicht getrübt. Mit basisch essigsaurem Bleioxyd giebt sie einen reichlichen, weissen, käsigen Niederschlag, der sich nicht in Wasser, aber leicht in einem Ueberschusse von basisch essigsaurem Bleioxyd oder von Säure löst. Sie trübt neutrales essigsaures und salpetersaures Bleioxyd nicht.

Durch Chlor scheint sie nicht verändert zu werden.
Concentrirte Schwefelsäure verkohlt sie in der Wärme.
Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure lösen sie unverändert auf.

Metallderivate der Pyroweinsäure. Pyroweinsaure Salze.

§ 623. Die Pyroweinsäure ist eine zweibasische Säure und bildet zwei Arten von Salzen:

Neutrale pyroweinsaure Salze $C_{10}H_6M_2O_8 = C_{10}H_6O_6, 2MO$.

Saure pyroweinsaure Salze $C_{10}H_7MO_8 = C_{10}H_6O_6, \left.\begin{matrix}MO\\HO\end{matrix}\right\}$.

Die Pyroweinsäure hat grosse Neigung, saure krystallisirte Salze zu bilden; die neutralen löslichen Salze lassen sich nur schwierig krystallisirt erhalten.

Die Zusammensetzung der pyroweinsauren Salze ist besonders durch die Analysen von Pelouze, Weniselos und Arppe ermittelt worden.

§ 624. Pyroweinsaures Ammoniak. α) Das *neutrale Salz* ist zerfliesslich; beim Abdampfen verliert es Ammoniak und geht in das saure Salz über. Es ist ein weisses krystallinisches Pulver, das unter dem Mikroskope in prismatischen Krystallen erscheint, sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol löst. Bei der Destillation erhält man ein ammoniakalisches Product und einen krystallisirbaren Körper, das Bipyrotartramid (Bipyrtramid, siehe unten: *Amide der Pyroweinsäure* § 625 β).

β) Das *saure Salz*, $C_{10}H_7(NH_4)O_8$, erhält man durch Sättigen einer gewissen Menge von Pyroweinsäure mit Ammoniak und Zusetzen einer gleichen Quantität von Pyroweinsäure. Es krystallisirt in schönen rhombischen Prismen, die sich leicht in Wasser lösen, sauer und an der Luft unveränderlich sind. Bei der Destillation liefert es ebenso wie das neutrale Salz Bipyrotartramid.

Pyroweinsaures Kali. α) Das *neutrale Salz*, $C_{10}H_6K_2O_8$ ist leicht löslich, zerfliesslich und wird durch Abdampfen seiner Lösung im Luftbade in Krystallblättchen erhalten.

β) Das *saure Salz*, $C_{10}H_7KO_8$ wird erhalten, indem man 1 Th. Pyroweinsäure mit kohlensaurem Kali sättigt und dann der Lösung noch einen Theil Säure zusetzt. Man erhält es durch freiwilliges

Verdunsten in kleinen rhombischen Prismen, die sich leicht in Wasser lösen und sauer reagiren.

Pyroweinsaurer Baryt. α) Das *neutrale Salz*, $C_{10} H_6 Ba_2 O_8 + 4$ Aq. Krystallinisches Pulver, aus kleinen rhombischen Prismen bestehend, löst sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol.

β) Das *saure Salz*, $C_{10} H_7 Ba O_8 + 2$ Aq. Man erhält es in sternförmig gruppirten Krystallen, die sich leicht in Wasser lösen. Man stellt es vermittelst kohlensauren Baryts auf gleiche Weise wie das saure Kalisalz dar.

Pyroweinsaurer Strontian. α) Das *neutrale Salz*, $C_{10} H_6 Sr_2 O_8 + 2$ Aq. In Wasser leicht lösliche, in Alkohol unlösliche Prismen, die man durch Sättigen von Pyroweinsäure mit kohlensaurem Strontian in der Wärme erhält.

β) Das *saure Salz*, $C_{10} H_7 Sr O_8 + 2$ Aq. Perlmutterglänzende, in Wasser lösliche Prismen.

Pyroweinsaurer Kalk. α) Das *neutrale Salz*, $C_{10} H_6 Ca_2 O_8 + 4$ Aq. ist wenig löslich und erscheint als weisses, krystallinisches Pulver, wenn man eine Lösung von pyroweinsaurem Kali mit Chlorcalcium mischt. Es ist leicht löslich in Essigsäure, Salzsäure, Salpetersäure, aber unlöslich in Alkohol.

β) Das *saure Salz*. Die Lösung des neutralen Salzes in Pyroweinsäure giebt beim Verdunsten Krystalle, welche nach Arppe die Formel $C_{10} H_7 Ca O_8$, $2\, C_{10} H_8 O_8 + 2$ Aq. haben.

Pyroweinsaure Magnesia. α) Das *neutrale Salz*, $C_{10} H_6 Mg_2 O_8 + 6$ Aq. und 12 Aq. Kohlensaure Magnesia löst sich leicht in Pyroweinsäure zu einer neutralen Flüssigkeit, welche beim Abdampfen über Schwefelsäure eine gummiartige, leicht zerreibliche Masse hinterlässt, welche 6 At. Wasser zu enthalten scheint.

Wenn man die Lösung des vorstehenden Salzes zur Syrupsconsistenz abdampft und einige Tropfen Wasser hinzusetzt, so erhält man eine in Wasser leicht lösliche Krystallmasse. Diese Krystalle enthalten 12 At. Wasser.

β) *Saures Salz*. Es ist gummiartig.

Pyroweinsaure Thonerde. Noch feuchtes Thonerdehydrat löst sich leicht in Pyroweinsäure auf und giebt beim Abdampfen Krystalle.

Wenn man neutrale salzsaure Thonerde mit neutralem pyroweinsaurem Natron mengt, so fällt ein Salz nieder, das nach Arppe

$C_{10}H_8O_8$, Al_2O_3 enthält. Dasselbe Salz bildet sich als schweres, in Wasser unlösliches Pulver, wenn man feuchte Thonerde mit einer zur Auflösung nicht hinreichenden Menge Pyroweinsäure kocht.

Pyroweinsaure Beryllerde. Mit Beryllerde gesättigte Pyroweinsäure giebt eine Flüssigkeit, welche über Schwefelsäure verdunstet, ein saures Salz, $C_{10}H_7BeO_8$, $C_{10}H_8O_8$ als Krystallmasse hinterlässt[1]). Dieses Salz giebt beim Erhitzen saure Dämpfe ab und hinterlässt bei 180° neutrale pyroweinsaure Beryllerde.

Pyroweinsaures Zinkoxyd. α) Das *neutrale Salz*, $C_{10}H_6Zn_2O_8 + 6$ Aq. Kohlensaures Zinkoxyd löst sich in der Wärme leicht in Pyroweinsäure auf; die fast neutrale Lösung giebt beim Abdampfen einen dicken Syrup, aus welchem sich nach und nach Krystallkörner absetzen, deren Menge auf Zusatz von etwas Wasser zunimmt. Dieses Salz ist löslich in Wasser; bei 200° enthält es noch 2 At. Krystallwasser.

Metallisches Zink löst sich in Pyroweinsäure unter Wasserstoffentwickelung auf; aus der sauren Lösung wird durch Alkohol ein in Alkohol vollständig lösliches Pulver gefällt.

β) Das *basische Salz*. Es bleibt unlöslich zurück, wenn man in der Wärme die saure Lösung des Zinks in Pyroweinsäure abdampft und den Rückstand mit Wasser auszieht.

Pyroweinsaures Kadmiumoxyd. α) Das *neutrale Salz*, $C_{10}H_6Cd_2O_8 + 6$ Aq. Eine Lösung von kohlensaurem Kadmiumoxyd in Pyroweinsäure giebt beim Abdampfen in Wasser leicht lösliche, in Alkohol unlösliche Krystallkörner. Bei 200° enthält das Salz noch 2 At. Wasser.

β) Das *saure Salz*. Klebrige Masse, in der sich nach und nach einige lange Nadeln bilden.

Pyroweinsaures Nickeloxydul. α) Das *neutrale Salz*, $C_{10}H_6Ni_2O_8 + 4$ Aq. Das Nickeloxydulhydrat löst sich leicht in Pyroweinsäure; die grüne Lösung giebt beim Eindampfen und Wiederaufnehmen mit Alkohol, ein grünes, krystallinisches, in Wasser wenig lösliches Pulver. Bei 200° ist das Salz wasserfrei.

Das *saure Salz*, $C_{10}H_7NiO_8$, $C_{10}H_8O_8 + 2$ Aq. Wenn man eine Auflösung von Nickeloxydulhydrat in Pyroweinsäure über Schwefel-

---

1) Giebt man der Beryllerde die Formel Be_2O_3, so hat dieses Salz die Zusammensetzung: $2Be_2O_3$, $3C_{10}H_6O_6 + 9C_{10}H_8O_8$. W.

säure hinstellt, so erhält man endlich eine Krystallmasse von der angegebenen Zusammensetzung.

Pyroweinsaures Kobaltoxydul. Kobaltoxydulhydrat löst sich langsam in Pyroweinsäure zu einer sauren Flüssigkeit auf, aus der sich beim Abdampfen farblose Krystalle von Pyroweinsäure, gemengt mit einem unlöslichen rothen Salz, absetzen. Wenn man die saure Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt, so erhält man ein rosenrothes Krystallpulver, das sich in Wasser unter Zersetzung auflöst.

Pyroweinsaures Kupferoxyd. α) Das *neutrale Salz*, $C_{10}H_8Cu_2O_8 + 4$ Aq. Pyroweinsäure fällt Kupferoxydsalze nicht; pyroweinsaures Natron giebt aber mit diesen Salzen einen blauen Niederschlag, der sich in etwa 250 Th. Wasser, sehr leicht in Säuren und in Ammoniak löst. Dieser Niederschlag enthält bei 100° 2 At. Wasser.

Die blaue Lösung des pyroweinsauren Kupferoxydes in Ammoniak trocknet zu einer Masse ein, die wahrscheinlich pyroweinsaures Cuprammoniumoxyd ist.

β) Das *basische Salz*, $C_{10}H_8Cu_2O_8 + 2\ CuO + 4$ Aq. Grünliche Flocken, die sich bilden, wenn man eine mit Wasser versetzte Lösung des neutralen Salzes in Ammoniak abdampft.

Pyroweinsaures Eisen. α) Das *Eisenoxydulsalz*. Metallisches Eisen löst sich in Pyroweinsäure unter Wasserstoffentwickelung auf. Die Lösung röthet sich schnell und giebt mit Wasser und Alkohol rothe Flocken.

β) Das *Eisenoxydsalz*. Der rothe klebrige Niederschlag, der sich mit Eisenchlorid und pyroweinsaurem Natron bildet, enthält nach Arppe $C_{10}H_8O_8$, $Fe_2O_3 + 3$ Aq. Der nämliche Chemiker nimmt auch zwei basische Eisenoxydsalze an.

Pyroweinsaures Manganoxydul. Das *neutrale Salz*, $C_{10}H_8Mn_2O_8 + 6$ Aq. Kohlensaures Manganoxydul löst sich in der Wärme in Pyroweinsäure zu einer Flüssigkeit auf, welche beim Abdampfen eine gummiartige Masse hinterlässt. Dieses Salz ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Pyroweinsaures Chromoxyd. Grünes Chromoxydhydrat löst sich etwas in siedender Pyroweinsäure; die grüne, sehr saure Lösung giebt beim Abdampfen Krystalle von Pyroweinsäure, auf denen sich grüne Punkte befinden. Das blaue Chromoxydhydrat

löst sich in der Kälte leicht in der wässrigen Säure zu einer blauen Flüssigkeit auf, die sich beim Abdampfen fast gänzlich entfärbt.

Pyroweinsaures Uranoxyd. Wässrige Pyroweinsäure löst Chromoxydhydrat leicht auf; aus der gelben Lösung setzt sich beim Verdampfen ein gelbes Pulver ab, das sich sehr leicht in Wasser, nicht in Alkohol löst. Nach Arppe enthält dieses Pulver $2\ C_{10}H_7(U_2O_2)O_8,\ C_{10}H_6(U_2O_2)_2O_8 + 4\ Aq$.

Pyroweinsaures Wismuthoxyd. Pyroweinsäure löst frisch gefälltes Wismuthoxydhydrat nur in sehr kleiner Menge auf; die gesättigte Lösung trübt sich in der Siedehitze, wird aber beim Erkalten wieder hell. Mit Wasser giebt sie einen Niederschlag: $2\ C_{10}H_7(BiO_2)O_8,\ C_{10}H_6(BiO_2)_2O_8 + 2\ Aq$.

Pyroweinsaures Antimonoxyd. Antimonoxyd löst sich in Pyroweinsäure nicht auf.

Pyroweinsaures Zinnoxydul. Pyroweinsäure löst nicht metallisches Zinn, wohl aber Zinnoxydul auf. Die Lösung giebt, nachdem sie von einem gelben, unlöslichen, basischen Salze abfiltrirt worden ist, eine Flüssigkeit, die sich auf Zusatz von Wasser trübt; Alkohol bewirkt darin einen Niederschlag, welcher $C_{10}H_6Sn_2O_8,\ 2\ SnO$ zu enthalten scheint.

Pyroweinsaures Bleioxyd, $C_{10}H_6Pb_2O_8 + 4\ Aq$. bildet sich durch doppelte Zersetzung erst nach einigen Stunden; es bilden sich alsdann in der freie Säure enthaltenden Flüssigkeit schöne Nadeln; ist aber die Flüssigkeit neutral, so ist der Niederschlag pulverförmig. Er löst sich in kleiner Menge in siedendem Wasser und setzt sich daraus beim Erkalten in Nadeln ab.

Die Pyroweinsäure bildet mit kohlensaurem Bleioxyd das nämliche Salz, welches zum grössten Theile in der sauren Flüssigkeit aufgelöst bleibt.

In basisch essigsaurem Bleioxyd bildet die Pyroweinsäure einen weissen, käsigen Niederschlag, der sich nicht in Wasser, leicht aber in überschüssigem basisch essigsauren Bleioxyd und in überschüssiger Säure löst.

Pyroweinsaures Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd sind weisse Niederschläge.

Pyroweinsaures Silberoxyd, $C_{10}H_6Ag_2O_8$. Weisser, käsiger Niederschlag, der sich am Lichte schnell schwärzt. Wenn man ihn in einem Strom von trocknem Wasserstoffgas erhitzt und

das Product mit Wasser wäscht und die freie Säure zu entfernen sucht, so erhält man pyroweinsaures Silberoxydul als braunes Pulver.

Methyl-, Aethyl-... Derivate der Pyroweinsäure. Pyroweinsaure Aether.

§ 625 α. Pyroweinsaures Aethyloxyd, $C_{18}H_{16}O_8 = C_{10}H_6(C_4H_5)_2O_8$ ist der einzige bis jetzt beschriebene pyroweinsaure Aether [1]. Man erhält ihn durch Aetherisiren der Pyroweinsäure mit Alkohol und Salzsäure. Er ist eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit von gewürzhaftem Geruch und bitterem Geschmack. Seine Dichte = 1,016 bei 18,5°; er siedet bei 218° und zersetzt sich dabei zum Theil. Er löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether, sehr wenig aber in Wasser. In Berührung mit Wasser säuert er sich nach und nach und bildet Alkohol. Durch trocknes Ammoniak wird er nicht angegriffen.

Amide der Pyroweinsäure.

§ 625 β. Bipyrotartramid, Bipyrtramid, $C_{10}H_7NO_4$. Es entsteht aus dem sauren pyroweinsauren Ammoniak durch Verlust von Wasser. Man erhält es am leichtesten, wenn die Destillation bei möglichst niedriger Temperatur ausgeführt wird. Rein ist das Bipyrotartramid farb- und geruchlos, hat einen kühlenden, schwach bitteren und sauren Geschmack; wirkt in Wasser gelöst wie eine Säure auf Lakmuspapier ein, hat aber im Uebrigen nicht die Eigenschaften einer Säure, so z. B. vereinigt es sich nicht mit Ammoniak, und wenn es Kohlensäure aus dem kohlensauren Ammoniak austreibt, so rührt dies von einer Verunreinigung her. Es schmilzt bei 66°, fliesst dann wie ein Oel und hinterlässt auf dem Papier einen bleibenden Fettfleck. Beim Erkalten gesteht es zu einer krystallinischen, fettig anzufühlenden Masse von blättrigem Bruche. Die Krystallisation geht von einem Mittelpunkte aus und es bilden sich dabei, besonders wenn die Menge nur gering ist, sehr regelmässige,

---

1) Gruner (1832), a. a. O.; Malaguti, Ann. de Chim. et de Phys. LXIV. p. 275; Arppe, a. a. O. und Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVII. p. 231; Pharm. Centralbl. 1854 p. 106.

kreisrunde, strahlige Scheiben. Es verdampft schon im Wasserbade, kommt aber erst bei 280° ins Kochen, ohne einen constanten Siedepunkt zu besitzen; bei ungefähr 300° verfliegt es rasch, mit Hinterlassung eines kohligen Rückstandes. Bei der Destillation erhält man es gewöhnlich als eine dichte, krystallinische Masse; wird aber die Erhitzung vorsichtig geleitet, so sublimirt es theilweise in dünnen, glänzenden Blättern, nicht unähnlich dem Naphtalin, oder es setzt sich auch in deutlich ausgebildeten Krystallen ab.

Aus seinen Auflösungen in Wasser, Alkohol und Aether krystallisirt es in feinen, glänzenden Nadeln. Das unreine Bipyrotartramid kann bei gewöhnlicher Temperatur lange Zeit flüssig bleiben, wenn es nur eine Spur Wasser enthält, was wohl auf der Gegenwart eines brenzlichen Oeles beruhen mag. Die aus der wässrigen Lösung abgeschiedenen Nadeln gehören dem rhombischen Systeme an und bilden sechsseitige Tafeln, gewöhnlich in der Richtung der Brachydiagonale stark verlängert. Man kann sie betrachten als Combinationen der Flächen $0P . \infty\breve{P}\infty . \infty P$. Neigung der Flächen $\infty P = 92^{0}\ 30'$ und $87^{0}\ 30'$, $\infty P : \infty\breve{P}\infty = 133^{0}$. Seltener sieht man ausserdem vierseitige, rechtwinklige Tafeln, wahrscheinlich durch das Hinzutreten der Fläche $\infty\bar{P}\infty$ gebildet. Die Krystalle scheinen vorzugsweise parallel ∞P und $0P$ spaltbar zu sein.

Beim Kochen mit überschüssiger concentrirter Kalilösung wird das Bipyrotartramid zersetzt, unter reichlicher Entwickelung ammoniakalischer Dämpfe und Verwandlung in zweifach pyroweinsaures Kali.

Das Bipyrotartramid entspricht dem Bisuccinamid. Wie dieses, vereinigt sich auch das Bipyrotartramid mit *Bleioxyd* und giebt damit eine Art basische Verbindung. Beim Filtriren der selbst sehr verdünnten Lösung wird das Papier auf eine sonderbare Weise davon angegriffen; es schwillt nämlich auf, wird schleimig oder gallertartig und trocknet zu einer harten, hornähnlichen Substanz, welche angezündet unter Reduction von metallischem Blei wie Zunder verbrennt. Die Bleiverbindung reagirt stark alkalisch und wird vom Wasser zum Theil zersetzt. Beim Verdampfen in einer trocknen Atmosphäre verwandelt sie sich, wenn auch sehr langsam, in eine glänzende, spröde, gummiähnliche Masse, welche von Wasser milchig gelöst,

von den Alkalien unter Abscheidung von Bleioxydhydrat zersetzt wird. Diese Bleiverbindung besteht aus $2\,C_{10}H_7NO_4, 5\,PbO, HO$. Mit Silberoxyd lässt sich das Bipyrotartramid nicht verbinden.

Pyrotraubensäure (Brenztraubensäure).

Zusammensetzung: $C_6H_4O_6 = C_6H_3O_5, HO$.

§ 626. Dieser im Jahre 1834 von Berzelius[1]) entdeckte Körper bildet sich bei der trocknen Destillation der Weinsäure und Traubensäure. Man kann, um die Pyrotraubensäure rein zu erhalten, nach Berzelius, zwei Wege einschlagen. Der einfachste ist der, das saure Destillat der Weinsäure zu destilliren und die umdestillirte Säure im luftverdünnten Raume über concentrirter Schwefelsäure abzudunsten, bis zur Consistenz eines Syrups, der nicht mehr fliesst und sich zu Fäden ausziehen lässt, worauf er nicht weiter concentrirt werden kann. Der andere Weg besteht darin, dass man die umdestillirte Säure mit frisch gefälltem kohlensauren Bleioxyd sättigt, und das in Form eines körnigen Pulvers erhaltene pyrotraubensaure Bleioxyd nach dem Auswaschen mit Wasser, mit etwas Wasser anrührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die so erhaltene saure, farblose Flüssigkeit wird unter der Luftpumpe concentrirt, wobei sie aber schwach gelb wird (syrupartige Brenztraubensäure von Berzelius).

Nach Völckel wird zur Darstellung der reinen Pyrotraubensäure bei der Destillation der flüssigen, sauren Zersetzungsproducte die von 140—180° übergehende Säure besonders aufgefangen, dieselbe nochmals destillirt und die von 150—170° übergehende Säure wieder gesondert. Dieser Theil der Säure wird nochmals destillirt und die von 165—170° übergehende Säure besonders aufgefangen. Die von 165—170° übergehende, schwach gelb gefärbte Säure giebt bei der Analyse etwas weniger Kohlenstoff, dagegen mehr Wasserstoff und Sauerstoff, als der obigen Formel entspricht. Es rührt dies daher, dass die Pyrotraubensäure bei dem Siedepunkte sich in geringer Menge zersetzt, wobei etwas wasserhaltigere Säure entsteht. Man erhält jedoch die Pyrotraubensäure sehr leicht ganz rein, wenn

---

1) Berzelius (1834), Poggend. Ann. XXXVI. p. 1; Fresenius, Annal. der Chemie und Pharmac. XLI. p. 1; Völckel (1854), ibid. LXXXIX. p. 65.

man die von 165—170° destillirende Säure einige Tage unter der Luftpumpe neben concentrirter Schwefelsäure und festem Aetzkali stehen und einen Theil der Säure auf diese Weise verdunsten lässt.

Die Pyrotraubensäure ist eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von 1,288 spec. Gew. bei 18°; sie hat einen nicht gar starken, dem der Essigsäure ähnlichen Geruch und brennenden Geschmack. Sie siedet bei 165° und ist vollkommen flüchtig. Sie ist ein sehr veränderlicher Körper; bei jeder Destillation wird ein kleiner Theil desselben zersetzt; es entweicht etwas Kohlensäure und es bleibt ein geringer, gefärbter, syrupartiger, saurer Rückstand. Diese Veränderung durch die Wärme ist auch die Ursache, dass der Siedepunkt der Säure fortwährend steigt. Bei gewöhnlicher Temperatur oder bei gelindem Erwärmen verdunstet sie dagegen ohne Rückstand. Eine verdünnte Säure erleidet bei längerem Stehen eine geringe Zersetzung und es bleibt nach dem Verdunsten ein geringer gefärbter saurer Syrup zurück [1]).

In concentrirter Salpetersäure löst sich die Pyrotraubensäure ohne sichtbare Zersetzung auf; bei dem Erwärmen dagegen erfolgt eine sehr heftige Einwirkung. Es bildet sich, wie bei dem Kochen mit gewöhnlicher Salpetersäure, Oxalsäure. Salzsäure ist ohne Wirkung. Bei dem Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure zeigt sich eine schwache Erwärmung und eine geringe Färbung. Bei dem Erhitzen dieser Mischung erfolgt eine Zersetzung; es entweicht Kohlensäure und mit dieser zugleich schweflige Säure.

Die Pyrotraubensäure lässt sich aus ihren Salzen nicht mehr unverändert abscheiden. Zersetzt man z. B. das pyrotraubensaure Bleioxyd mit Wasser angerührt durch Schwefelwasserstoff, so ist die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit, nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs, vollkommen geruchlos. Bei dem Verdunsten unter der Luftpumpe färbt sie sich schwach gelb, sowie sie concentrirt ist, und es bleibt zuletzt ein saurer, schwach gelb gefärbter Syrup zurück, von dem Verhalten und den Eigenschaften, wie sie der von

---

1) Nach Berzelius ist die Pyrotraubensäure ein zäher, schwach gelber Syrup, der in der Wärme nicht riecht, erwärmt aber einen stechend sauren, einigermassen dem der Salzsäure ähnlichen Geruch entwickelt und nicht ohne Zersetzung flüchtig ist. Nach Völckel rührt dieser saure Syrup von der Zersetzung der Pyrotraubensäure her. W.

Berzelius mit dem Namen Pyrotraubensäure bezeichneten Flüssigkeit zukommen.

Erhitzt man die syrupartige Säure über 200°, so wird sie zersetzt, es entweicht Kohlensäure und es destillirt *Pyroweinsäure* (siehe Seite 72) über, während der Rückstand sich mehr und mehr färbt. Es bleibt endlich der grösste Theil der Säure als eine schwarze pechähnliche Masse in der Retorte zurück, aus welcher Berzelius eine schwarze Säure, die Meninsäure $C_{48}H_{19}O_{14}$ (?) ausschied.

Sieht man von den secundären Zersetzungsproducten ab, so lassen sich bei der Bildung der Pyrotraubensäure aus der Weinsäure bei dem Erhitzen zwei von einander ganz unabhängige Zersetzungen unterscheiden. Die Weinsäure zerfällt einerseits in Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasser und Essigsäure, andererseits in Kohlensäure, Wasser und Pyrotraubensäure:

$$\underbrace{C_8H_6O_{12}}_{\text{Weinsäure.}} = \underbrace{C_4H_4O_4}_{\text{Essigsäure.}} + C_2O_4 + C_2O_2 + 2\,HO,$$

$$\underbrace{C_8H_6O_{12}}_{\text{Weinsäure.}} = \underbrace{C_6H_4O_6}_{\text{Pyrotraubensäure.}} + C_2O_4 + 2\,HO.$$

Es hängt nur von den Umständen ab, ob die eine oder die andere Zersetzung überwiegt. Je langsamer oder bei je niedererer Temperatur die Zersetzung der Weinsäure erfolgt, desto mehr bildet sich Pyrotraubensäure. Der grösste Theil der gebildeten Pyrotraubensäure entweicht unzersetzt; ein kleiner Theil wird aber in syrupartige Pyrotraubensäure umgewandelt; letztere erleidet wieder eine Zersetzung, wobei *Pyroweinsäure* (vergl. Seite 72) sich bildet. Die Pyroweinsäure scheint demnach nach Völckel ein Zersetzungsproduct der syrupartigen Pyrotraubensäure zu sein.

Metallderivate der Pyrotraubensäure. Pyrotraubensaure Salze.

§ 627. Die Pyrotraubensäure bildet mit den Basen Salze, die mit wenigen Ausnahmen leicht im krystallisirten Zustande erhalten werden. Da die Pyrotraubensäure sich in der Wärme leicht zersetzt, so ist es nothwendig, dieselbe im verdünnten Zustande zum

Sättigen der Basen anzuwenden; ausserdem erhält man gelbe oder braune Producte.

Diese Salze erscheinen in zwei Modificationen; die eine ist krystallinisch, die andere gummiartig. Man erhält sie krystallisirt, wenn man sie ohne Mithülfe von Wärme darstellt; ihre Darstellung gelingt um so besser, je niedriger die dabei angewendete Temperatur ist. Die gummiartige Modification erhält man, wenn man die verdünnte Lösung eines krystallisirten Salzes längere Zeit kocht. Diese amorphen Salze erhält man unmittelbar durch Sättigen der syrupartigen Säure mit einer Base und Verdunsten der Lösung (Völckel).

Im trocknen Zustande lassen sich beide Modificationen nicht ohne Zersetzung erwärmen. Mehrere davon werden schon bei 100° gelb, andere widerstehen dieser Temperatur; bei 120° werden sie aber sämmtlich citronengelb; diese Färbung geht durch stärkeres Erhitzen in orange über.

Durch concentrirte Schwefelsäure werden die trocknen pyrotraubensauren Salze zersetzt, es lässt sich aber durch Destillation die Pyrotraubensäure daraus nicht abscheiden. Wenn man das Gemenge gelinde erhitzt, so verbreitet es einen sauren, stechenden Geruch, welcher dem von verdünntem salzsauren Gase sehr ähnlich ist. Bei der Destillation im Wasserbade geht eine kleine Menge unveränderter Pyrotraubensäure über, aber die Masse schwärzt sich und der grösste Theil der Säure zersetzt sich unter Bildung von Essigsäure.

Die pyrotraubensauren Salze sind im Allgemeinen in Alkohol wenig löslich, und lösen sich darin um so weniger, je concentrirter derselbe ist; einige dieser Salze lösen sich jedoch auch etwas in absolutem Alkohol; in Aether sind sie aber unlöslich. Die in Wasser unlöslichen Salze lösen sich meistens in ätzenden und selbst in kohlensauren Alkalien.

Ein charakteristisches Kennzeichen der Lösung der pyrotraubensauren Salze besteht darin, dass sie eine dunkelrothe Färbung annehmen, wenn man tropfenweise die Lösung eines Eisenoxydulsalzes hinzusetzt, oder ein kleines Stückchen krystallisirtes, schwefelsaures Eisenoxydul hineinbringt. Ein Krystall von schwefelsaurem Kupferoxyd bewirkt in einer mittel concentrirten Lösung eines pyrotraubensauren Salzes, die Bildung eines fast weissen Niederschlages, der jedoch erst nach einigen Stunden sich zeigt.

Viele pyrotraubensaure Salze, besonders diejenigen, die im neutralen Zustande in Wasser unlöslich sind, werden durch Wasser zersetzt, andere werden durch Wasser nicht, alle aber werden durch Alkohol zersetzt.

§ 628. Pyrotraubensaures Ammoniak. Es lässt sich nur schwierig krystallisirt erhalten. Ein wässriges Gemenge von Pyrotraubensäure und Ammoniak hinterlässt beim freiwilligen Verdunsten eine gelbe, zerfliessliche, äusserst bitter schmeckende, in absolutem Alkohol fast und in Aether ganz unlösliche Masse.

Pyrotraubensaures Kali. Es ist zerfliesslich. Beim Abdampfen über Schwefelsäure erhält man es in kleinen Blättchen, die an der Luft von Neuem zerfliessen. Wenn man eine etwas verdünnte Lösung dieses Salzes gelinde sieden lässt und sodann über Schwefelsäure abdampft, so trocknet sie zu einer durchsichtigen, farblosen, gummiartigen Masse ein, die aus der Luft Feuchtigkeit anzieht.

Pyrotraubensaures Natron. α) *Neutrales Salz.* Es krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten. Eine Mutterlauge, welche essigsaures Natron enthält, liefert es in grossen, breiten Prismen; in einer von diesem Salz freien Lösung erreichen die Krystalle niemals diese Grösse. Aus einer reinen Lösung erhält man bald prismatische, bald tafelförmige Krystalle. Die Krystalle sind etwas biegsam; ihr Pulver fühlt sich talkähnlich an. Sie enthalten kein Krystallwasser und werden bei 100° nicht gelb. Sie enthalten 28,25 Proc. Natron.

Das pyrotraubensaure Natron ist löslich in Wasser. Die in der Siedehitze gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Krystallmasse. Es ist etwas löslich in wasserfreiem, siedendem Alkohol; in wässrigem Alkohol löst es sich leichter auf. Eine kalt gesättigte, wässrige Lösung des Salzes kann durch Alkohol von 0,833 gefällt werden, so dass nur noch wenig Salz in der Lösung bleibt. Diese geringe Löslichkeit des pyrotraubensauren Natrons in Alkohol gestattet es leicht und vollständig von dem essigsauren Natron zu trennen.

Die gummiartige Modification des pyrotraubensauren Natrons erhält man, wenn man eine sehr verdünnte Lösung, nachdem sie gekocht worden ist, über Schwefelsäure abdampft; man erhält so eine farblose, wasserhelle Masse.

β) Saures Salz. Wenn man das neutrale Salz mit etwas concentrirter Pyrotraubensäure zusammenreibt, so bildet sich ein saures Salz, das bald zu einer durchsichtigen Gallerte erstarrt, die zu einer gummiartigen Masse eintrocknet. Wenn man dieses Salz im trocknen Zustande mit Alkohol behandelt, so zieht dasselbe die überschüssige Pyrotraubensäure aus und hinterlässt ein weisses, leichtes, aufgequollenes Pulver, das sauer reagirt und bitter, etwas säuerlich schmeckt. Wenn man dieses Pulver wieder auflöst und die Auflösung wieder eindampft, so erhält man eine weisse, amorphe Masse.

Pyrotraubensaures Lithion. Es ist wenig löslich und krystallisirt in Körnern. Die fast gesättigte Lösung kann in der Wärme abgedampft werden, ohne gelb oder gummiartig zu werden; wenn man aber eine sehr verdünnte Lösung im Wasserbade bis zur Trockne verdampft, so erhält man ein farbloses, hartes, gummiartiges Salz, das sich in Wasser leichter als das krystallisirte Salz auflöst.

§ 629. Pyrotraubensaurer Baryt. Er krystallisirt in breiten, glänzenden, an der Luft unveränderlichen Blättchen. Er ist ziemlich löslich in Wasser und enthält 5,45 Proc. oder 1 At. Krystallwasser, das sich bei 100° entwickelt. Die Auflösung dieses Salzes verliert die Fähigkeit zu krystallisiren. Sobald sie nur etwas erwärmt worden ist, giebt sie eine gummiartige Masse, die an der Luft getrocknet 10,33 Proc. oder 2 At. Wasser enthält und sich selbst in siedendem Wasser nur sehr schwierig auflöst.

Pyrotraubensaurer Strontian. Er ist weniger löslich als das vorhergehende Salz und erstarrt bei der freiwilligen Verdunstung zu einer Krystallmasse. In Wasser zertheilt, nimmt das Salz Atlasglanz an. Die siedend gesättigte Lösung krystallisirt beim Erkalten in seideglänzenden Blättchen. Es enthält 12 Proc. oder 2 At. Krystallwasser. Die gummiartige Modification des Salzes ist farblos und durchscheinend; bei gelinder Wärme wird sie weiss und verliert ihr Wasser.

Pyrotraubensaurer Kalk. Er krystallisirt in Körnern, die man aus kaltem Wasser umkrystallisiren kann, wenn man die Lösung bei niedriger Temperatur freiwillig verdunsten lässt; aber die geringste Wärme, selbst die Handwärme ist hinreichend, um das Salz in den gummiartigen Zustand überzuführen.

Pyrotraubensaure Magnesia. Sie ist schwierig

anders als in der gummiartigen Modification zu erhalten; jedoch bemerkt man darin einige Anzeichen körniger Krystalle. Sie wird schon bei gelinder Wärme leicht gelb.

§ 630. Pyrotraubensaure Thonerde. Sie trocknet zu einem Syrup ein, welcher weich bleibt. Ueberschüssig angewendetes Thonerdehydrat giebt ein aufgequollenes, gallertartiges, basisches Salz. Die Auflösung dieses Salzes wird weder durch ätzende, noch durch kohlensaure Alkalien gefällt.

Pyrotraubensaure Beryllerde. Sie trocknet zu einer durchscheinenden, süss schmeckenden Masse ein. Durch überschüssige Beryllerde geht sie in ein basisches Salz über. Das aufgelöste Salz wird weder durch ätzende, noch durch kohlensaure Alkalien gefällt.

Pyrotraubensaure Yttererde. Sie trocknet zu einer harten, süsslich schmeckenden Masse ein. Beim Wiederauflösen in Wasser setzt sich ein Theil in weissen Flocken ab, und das aufgelöste Salz trocknet von Neuem zu einer gummiartigen Masse ein. Am besten stellt man das Salz dar, wenn man concentrirte Lösungen von pyrotraubensaurem Natron und Chloryttrium mengt; es bildet sich nach einigen Stunden eine Rinde von weissen Körnern, die sich langsam in Wasser lösen. Die wässrige Lösung wird durch ätzende und kohlensaure Alkalien gefällt; der Niederschlag ist aber im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich.

Pyrotraubensaure Zirkonerde. Sie ist löslich in Wasser. Die Auflösung wird durch Aetzammoniak nicht gefällt.

Pyrotraubensaure Thorerde verhält sich eben so.

§ 631. Pyrotraubensaures Zinkoxyd. Wenn man kohlensaures Zinkoxyd in Pyrotraubensäure auflöst, so erhitzt sich das Gemenge, weshalb man, um das Gelbwerden zu verhindern, die Säure vorher mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnen muss. Das kohlensaure Zinkoxyd giebt, indem es sich auflöst, eine klare Flüssigkeit, aus welcher sich ein schneeweisses, körniges Pulver absetzt, in dem Masse, als sich die Flüssigkeit dem Sättigungspunkt nähert. Die Mutterlauge hinterlässt beim Eintrocknen ein farbloses, gummiartiges, saures Salz, welches beim Behandeln mit Wasser sich unter Bildung von vielem Neutralsalz zersetzt.

Das neutrale pyrotraubensaure Zinkoxyd ist wenig löslich in Wasser; bei 100° verändert es weder sein Gewicht, noch sein Aus-

sehen, bei höherer Temperatur aber nimmt es eine gelbe Farbe an, die immer dunkler wird, und verliert sein Krystallwasser, dessen Menge 18,37 Proc. oder 3 Atome beträgt, welches von dem Salze in trockner Luft bei 100° zurückgehalten wird.

Die gummiartige Modification wird am besten dargestellt, indem man in der Wärme Zink in gehörig verdünnter Pyrotraubensäure auflöst und dabei so lange zu digeriren fortfährt, als sich noch Wasserstoffgas entwickelt. Die Lösung wird sodann im Wasserbade abgedampft. Man erhält so eine gelbliche, durchscheinende Masse, die sich leicht in Wasser wieder auflöst. Wenn man die Auflösung des Zinks in der Kälte vornimmt, so erhält man eine dicke Masse, aus einem Gemenge des aufgelösten, gummiartigen Salzes und des gefällten, krystallinischen Salzes bestehend; man braucht es aber nur im Wasserbade abzudampfen, um es vollständig in das gummiartige Salz überzuführen.

Pyrotraubensaures Nickeloxydul. Dieses Salz verhält sich in beiden Modificationen genau wie das Kobaltoxydulsalz, jedoch mit dem Unterschiede, dass es apfelgrün ist und sich noch schwieriger in Wasser löst.

Pyrotraubensaures Kobaltoxydul. Wenn man kohlensaures Kobaltoxydul mit Pyrotraubensäure zusammenbringt, so löst sich das Salz unter Aufbrausen auf und man erhält eine rothe Flüssigkeit, aus der sich in dem Masse, als sich die Flüssigkeit dem Sättigungspunkte nähert, ein körniges, rosenrothes Pulver absetzt. Nachdem es sich einmal abgesetzt hat, ist dieses Salz sehr wenig löslich in kaltem Wasser, selbst in solchem, das mit Pyrotraubensäure angesäuert ist. Begünstigt man aber die Einwirkung der Wärme durch das Wasser, so erhält man eine blassrothe Lösung, welche nach dem Abdampfen ein rothes, gummiartiges, in Wasser leicht lösliches Salz hinterlässt. Das nämliche Salz erhält man durch Auflösen von kohlensaurem Kobaltoxydul in verdünnter, siedender Säure; diese Methode ist am vortheilhaftesten, wenn man es in grösserer Menge darstellen will. Das pyrotraubensaure Kobaltoxydul ist in den fixen, sowohl ätzenden als kohlensauren Alkalien unlöslich.

Pyrotraubensaures Kupferoxyd, $C_6 H_3 Cu O_6 + Aq$. Kohlensaures Kupferoxyd löst sich in Pyrotraubensäure unter Aufbrausen auf und giebt eine grüne Flüssigkeit, aus der sich bei einem gewissen Concentrationspunkte das neutrale Salz als grüner, pulver-

förmiger Niederschlag absetzt. Die Mutterlauge trocknet zu einer grünen, gummiartigen, aus einem sauren Salze bestehenden Masse ein, die sich beim Wiederaufnehmen mit Wasser zersetzt.

Man erhält ferner das neutrale Salz, wenn man einen grossen Krystall von schwefelsaurem Kupferoxyd in eine Auflösung von pyrotraubensaurem Natron bringt; nach und nach verdickt sich die Masse und es setzt sich ein fast weisser Niederschlag ab. Da dieses Salz in kaltem Wasser sehr wenig löslich ist, so kann man es ohne grossen Verlust waschen. Wenn man es über Schwefelsäure bringt, so wird es durch Verlust von hygroskopischem Wasser blau; es enthält aber in diesem Zustande immer noch 1 Atom Krystallwasser.

In siedendem Wasser löst es sich etwas leichter als in kaltem. Die Auflösung ist von grüner Farbe. Beim Abdampfen dieser Lösung im Wasserbade erhält man das Salz in Gestalt einer grünen, durchscheinenden, gummiartigen, in Wasser wenig löslichen Masse.

Das pyrotraubensaure Kupferoxyd löst sich in kohlensauren und ätzenden Alkalien ohne einen Niederschlag zu bilden auf; die Auflösung liefert beim Abdampfen eine dunkelgrüne, durchsichtige Masse. Die Auflösung in Aetzkali ist dunkelblau; sie trübt sich beim Verdünnen mit Wasser und wird grün; beim Sieden setzt sich daraus schwarzes Kupferoxyd ab.

Pyrotraubensaures Eisen. *α*) Das *Oxydulsalz* wird krystallisirt erhalten, indem man einen Krystall von pyrotraubensaurem Eisenoxydul in eine kalte und fast gesättigte Lösung von pyrotraubensaurem Natron bringt und auf die Oberfläche der Flüssigkeit Oel giesst, um die Bildung eines basischen Eisenoxydsalzes durch den Zutritt der Luft zu verhindern. Die Flüssigkeit wird sogleich dunkelroth, und nach 24 Stunden sieht man darin rothe Krystallkörner, die aber heller als die Flüssigkeit sind. Man befreit die Krystalle von der Mutterlauge durch Waschen mit kaltem Wasser, in dem sie sehr wenig löslich sind. Das gewaschene und über Schwefelsäure getrocknete Salz ist fleischroth ungefähr von der Farbe eines Kobaltoxydulsalzes, und bleibt, wenn es trocken ist, an der Luft unverändert. In kaltem Wasser ist es sehr wenig löslich.

Man erhält das pyrotraubensaure Eisenoxydul gummiartig, wenn man metallisches Eisen in der Wärme in etwas verdünnter Pyrotraubensäure auflöst, die mit einer Oelschicht bedeckt ist. Die Auflösung geht langsam vor sich und die Flüssigkeit wird nach und nach

so dunkelroth, dass sie undurchsichtig zu sein scheint. Sobald alle Wasserstoffentwickelung aufgehört hat, ist die Flüssigkeit dick und von süsslich zusammenziehendem Geschmack. Sie trocknet in der Wärme zu einer weichen Masse ein, die beim Erkalten hart wird. Das Product ist von fast schwarzer Farbe; es löst sich eben so gut in Weingeist als in Wasser unter rother Färbung der Flüssigkeiten. Wenn man die etwas verdünnte Lösung in der Wärme abdampft, so schlägt sich ein basisches Eisenoxydsalz nieder, während in der Flüssigkeit ein neutrales Eisenoxydsalz von hellerer Farbe aufgelöst bleibt.

β) Das *Oxydsalz*. Durch Sättigen von Pyrotraubensäure mit frisch gefälltem Eisenoxydhydrat dargestellt, hat es die gewöhnliche Farbe der Eisenoxydsalze. Es trocknet zu einer rothen, in Wasser und Weingeist löslichen Masse ein. Seine Lösung wird weder durch ätzende, noch durch kohlensaure Alkalien gefällt.

Das beim Eindampfen des gummiartigen Eisenoxydulsalzes durch Oxydation sich bildende Oxydsalz giebt mit Alkalien einen braunen Niederschlag, der in überschüssigem Alkali sehr wenig löslich ist.

Das *basische Eisenoxydsalz*, das sich durch Oxydation des Eisenoxydulsalzes an der Luft bildet, löst sich in Ammoniak mit dunkelrother Farbe auf.

Pyrotraubensaures Manganoxydul. Es ist eine milchweisse, unregelmässig krystallisirte Masse, die aus kleinen Krystallblättchen besteht, welche dem Strontiansalz durchaus ähnlich sind. So wie es einmal in festem Zustande dargestellt worden ist, löst sich das Salz schwierig in kaltem Wasser; in warmem löst es sich leichter, aber beim Abdampfen in der Wärme wird es gummiartig. Es wird leicht gebräunt; aber der grösste Theil des gefärbten Salzes löst sich nicht mehr in Wasser auf. Das gummiartige Salz ist dagegen leicht in Wasser löslich.

§ 632. Pyrotraubensaures Uranoxyd. Ein schöngelbes, in Wasser leicht lösliches Salz.

Pyrotraubensaures Wismuthoxyd. Wismuthoxyd löst sich leicht in Pyrotraubensäure auf; man erhält eine Verbindung, die zu einem klebrigen, in Wasser löslichen Syrup eintrocknet; die Lösung wird weder durch ätzende, noch durch kohlensaure Alkalien gefällt.

Pyrotraubensaures Bleioxyd, $C_6H_3PbO_6 + Aq.$ (bei 100°) Berzelius (nach Völckel ist das bei 100° getrocknete Bleisalz wasserfrei). Man löst frisch gefälltes kohlensaures Bleioxyd in Pyrotraubensäure auf; so wie das Gemisch gesättigt zu werden beginnt, setzt sich ein körniges, schweres Pulver ab. Um den Niederschlag vom überschüssigen, kohlensauren Bleioxyd zu befreien, lässt man ihn 24 Stunden lang in der ungesättigten Mutterlauge, die man von Zeit zu Zeit umrührt.

Man erhält das Bleisalz ferner, wenn man Pyrotraubensäure in eine concentrirte Lösung von essigsaurem Bleioxyd giesst; es bildet sich nicht sogleich ein Niederschlag, nach einigen Stunden aber verdickt sich die Masse und setzt das Salz in Gestalt eines körnigen Pulvers ab. Das trockne Salz wird schon bei 100° gelb, nimmt aber nicht merklich an Gewicht ab. Bei 100° wird es citronengelb und verliert einen Theil seines Krystallwassers, welches sich vollständig erst bei 120° entwickelt; sodann ist das Salz dunkelgelb. Es enthält 1 At. oder 4,48 Proc. Wasser. Das gelbe Salz giebt beim Zersetzen mit kohlensaurem Natron, gelbes, kohlensaures Bleioxyd, so wie eine citronengelbe Lösung von pyrotraubensaurem Natron, dessen grösster Theil sich in der gummiartigen Modification befindet.

Wenn man die saure Flüssigkeit, aus der sich das körnige, pyrotraubensaure Bleioxyd abgeschieden hat, so genau als möglich mit kohlensaurem Bleioxyd sättigt, und die erhaltene neutrale Flüssigkeit zur Verdunstung hinstellt, so erhält man eine gummiartige, saure Masse, welche durch Wasser unter Zurücklassung eines unlöslichen, neutralen Salzes zersetzt wird.

Man erhält das gummiartige, pyrotraubensaure Bleioxyd durch doppelte Zersetzung vermittelst eines anderen gummiartigen Salzes, z. B. mit Kalk- oder Barytsalz, deren Lösung man mit essigsaurem Bleioxyd mischt. Es bildet sich auf diese Weise ein leichter, flockiger Niederschlag, der sich zusammenbäckt.

Ein *basisches Bleisalz*, $C_6H_3PbO_6, 2PbO + Aq.$ erhält man durch Behandeln des Neutralsalzes mit verdünntem Aetzammoniak. Das so erhaltene basische Salz löst sich durch das Auswaschen in geringer Menge auf. Man trocknet das Salz über Schwefelsäure, damit es keine Kohlensäure anzieht.

Pyrotraubensaures Silberoxyd, $C_6H_3AgO_6$. Die beste Methode, dieses Salz darzustellen, besteht darin, in der Kälte

Pyrotraubensäure mit noch feuchtem Silberoxyd zu sättigen. Das Salz setzt sich sogleich als blättrige Krystallmasse ab. So wie die Säure gesättigt ist, setzt man siedendes Wasser hinzu, bis das Salz vollkommen aufgelöst ist; man filtrirt die siedende Flüssigkeit und lässt das Filtrat an einem dunkeln Ort erkalten. Das pyrotraubensaure Silberoxyd scheidet sich in glänzenden breiten Schuppen aus.

Man kann dieses Salz auch durch Mengen einer gesättigten Lösung von pyrotraubensaurem Natron mit neutralem salpetersaurem Silberoxyd darstellen; es entsteht nicht sogleich, aber nach kurzer Zeit erstarrt das Gemenge zu einer Krystallmasse. Man trennt sie von der Mutterlauge, presst sie aus und löst sie in einer kleinen Menge siedenden Wassers; beim Erkalten scheiden sie sich im gereinigten Zustande aus.

Das im Dunkeln über Schwefelsäure getrocknete Salz erscheint in glänzenden, weissen, der Borsäure ähnlichen Schuppen. Es fühlt sich talkähnlich an. Im Sonnenlichte wird es braun. Es ist wasserfrei und erträgt eine Temperatur von 100°, ohne gelb zu werden. In kaltem Wasser ist es sehr wenig löslich; aus seiner Lösung in siedendem Wasser setzt sich beim Verdunsten ein braunes Pulver ab; wenn man die Lösung längere Zeit sieden lässt, so wird sie gelb, entwickelt Kohlensäure und setzt Kohlenstoffsilber (?) als graues metallisches Pulver ab.

In Ammoniak ist pyrotraubensaures Silberoxyd löslich; durch kohlensaure Alkalien wird es zersetzt, aber nicht aufgelöst.

Durch Mischen eines gummiähnlichen pyrotraubensauren Salzes mit salpetersaurem Silberoxyd erhält man die gummiähnliche Modification des Silbersalzes. Es bildet sich sogleich ein Niederschlag, der sich anfänglich auflöst, bald aber wieder erscheint. Er ist weiss, flockig und leicht, in warmem Wasser löslicher als in kaltem; beim Erkalten setzt er sich im amorphen Zustand ab. Diese Modification verträgt keine so hohe Temperatur als die krystallinische und färbt sich leichter.

Pyrotraubensaures Quecksilber. *a*) Das *Oxydulsalz* setzt sich beim Mischen von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit einer Lösung von pyrotraubensaurem Natron als weisser, amorpher Körper ab. Er ist etwas löslich in siedendem Wasser, aber ein Theil des nicht aufgelösten Salzes zersetzt sich zum Theil und wird grau. Dieselbe Veränderung erleidet das Salz nach kurzer Zeit

auch ohne Mitwirkung der Wärme, wenn man salpetersaures Quecksilberoxydul mit einer Lösung eines gummiartigen pyrotraubensauren Salzes mischt.

β) Das *Oxydsalz*. Man stellt es am vortheilhaftesten dar, wenn man fein gepulvertes Quecksilberoxyd zu verdünnter Pyrotraubensäure setzt, bis sich nichts mehr auflöst. Ist die Säure sehr concentrirt, so scheidet sich ein Theil des Salzes ab, bevor die Säure gesättigt ist. Man digerirt die gesättigte Flüssigkeit einige Stunden lang mit ungelöstem Quecksilberoxyd, und filtrirt sodann. Sie ist farblos; beim freiwilligen Verdunsten liefert sie zuerst eine weisse Kruste des neutralen Salzes, sodann trocknet sie zu einer gelblichen glasigen Masse, aus einem sauren Salze bestehend, ein. Letztere zerfällt mit Wasser in ein noch saureres lösliches, und in ein unlösliches basisches Salz. Das neutrale Salz wird durch Wasser gleichfalls zersetzt.

Wenn man 1 At. pyrotraubensaures Natron in einer Lösung von 1 At. Quecksilberchlorid auflöst, so bildet sich kein Niederschlag; wenn man aber die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlässt, so setzt sich das pyrotraubensaure Quecksilberoxyd als weisse Kruste ab.

Eine Auflösung von pyrotraubensaurem Quecksilberoxyd wird durch kohlensaure Alkalien gefällt; aber der Niederschlag löst sich im Ueberschuss des Füllungsmittels zu einer Flüssigkeit auf, aus der sich nach und nach weisses Oxydulsalz absetzt. Durch Ammoniak wird das pyrotraubensaure Quecksilberoxyd gefällt; der Niederschlag löst sich aber im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht auf.

Das *basische Oxydsalz*, das man durch Behandeln des neutralen Salzes mit Wasser erhält, ist schneeweiss und unlöslich in siedendem Wasser.

VI. *Citronensäuregruppe*.

§ 633. Diese Gruppe umfasst die Citronensäure und die Umwandelungsproducte dieser Säure. Durch die Einwirkung der Wärme verwandelt sich die Citronensäure zuerst in Aconitsäure, und sodann in Pyrocitronensäure und in wasserfreie Citronensäure.

Die Citronensäuregruppe umfasst demnach folgende Hauptglieder:

Citronensäure		$C_{12} H_8 O_{14}$,
Amide der Citronensäure	Citramid	$C_{12} H_{11} N_2 O_8$,
	Citrobiaminsäure	$C_{12} H_{10} N_2 O_{10}$,
	Citrimid	$C_{12} H_8 N_2 O_8$,
	Citraminsäure	$C_{12} H_7 N O_{10}$,
Aconitsäure		$C_{12} H_6 O_{12}$,
Wasserfreie Pyrocitronensäure		$C_{10} H_4 O_6$,
Isomere Pyrocitronensäure (Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure und Lipinsäure)		$C_{10} H_6 O_8$,
Pyrocitronensaures Chlorür (*Chlorure pyrocitrique*)		$C_{10} H_4 O_4 Cl_2$,
Amide der Pyrocitronensäure	Pyrocitramid	$C_{10} H_8 N_2 O_4$,
	Pyrocitraminsäure	$C_{10} H_7 N O_6$,
	Pyrocitrimid	$C_{10} H_5 N O_4$.

Die Aconitsäure enthält 2 At. HO weniger als die Citronensäure, und die Pyrocitronensäure 2 CO_2 weniger als die Aconitsäure.

In Folge mehrerer Reactionen schliesst sich die Citronensäuregruppe der Essigsäuregruppe an: bei der trocknen Destillation giebt die Citronensäure Aceton (§ 461); durch die Einwirkung von Kalihydrat bei höherer Temperatur verwandelt sich die Citronensäure in essigsaures und oxalsaures Kali.

Die Citronensäuregruppe knüpft sich auch an die Bernsteinsäuregruppe (*Propionsäurereihe*): der aconitsaure Kalk verwandelt sich bei der Gährung in bernsteinsauren Kalk.

Citronensäure.

Zusammensetzung: $C_{12} H_8 O_{14} + 2$ Aq.

§ 634. Man verdankt Scheele die ersten Notizen über die Citronensäure, die er im Jahre 1784 aus dem Citronensaft darstellte und von der Weinsäure zu unterscheiden wusste, mit der sie viel Aehnlichkeit hat[1]).

---

1) Scheele (1784), Opuscul. II. p. 181; Berzelius, Ann. de Chim. XCIV. p. 171; Ann. de Chim. et Phys. LII. p. 424 u. 432; LXVII. p. 303; LXX. p. 215;

Ausser den Citronen verdanken viele saure Früchte dieser Säure ihren sauren Geschmack: sie findet sich im freien Zustande in den Stachelbeeren, Johannisbeeren, Erdbeeren, Kirschen, Orangen, Preisselsbeeren, Schlehen, Hagebutten, Vogelbeeren, in dem Tamarindenmarke, in den Früchten von *Physalis Alkekengi*[1]), in der Krappwurzel[2]), in der *Calluna vulgaris* (?)[3]), im *Ledum palustre*[4]), in dem Kraut des Waldmeisters (*Asperula odorata*) nach Schwarz, in dem Kraut und Wurzeln von *Richardsonia scabra* nach Rochleder und Willigk, in den Runkelrüben nach Michaelis, im Tabak nach Goupil u. s. w. Seltner als im freien Zustande findet man die Citronensäure in den Pflanzen als Kalk- oder Kalisalz.

Man wendet am einfachsten den Citronensaft zur Darstellung der Citronensäure an. Zu diesem Behufe überlässt man den ausgepressten Saft sich selbst, bis er zu gähren beginnt; dadurch befreit man ihn fast gänzlich von den schleimigen Theilen, die in ihm herumschwimmen, indem sich diese Körper absetzen, so dass sie leicht durch ein Filter getrennt werden können. Nachdem die Flüssigkeit gehörig geklärt ist, sättigt man sie mit Kreide; da aber die letzten Antheile der Säure durch kohlensauren Kalk kaum abgestumpft werden können, so beendigt man die Sättigung durch Aetzkalk. Man erhält so ein unlösliches Kalksalz, das man mit warmem Wasser auswäscht, durch darauf folgende Zersetzung mit der geeigneten Menge überschüssig angewendeter Schwefelsäure erhält man eine Citronensäurelösung, die durch Abdampfen krystallisirt erhalten werden kann.

Poggend. Annal. XXVII. p. 281; XLVII. p. 309; Robiquet, Ann. de Chim. et de Phys. LXV. p. 68; Journ. de Pharm. XXV. p. 77; Ann. der Chem. und Pharm. XXX. p. 229; Journ. f. prakt. Chem. XVII. p. 143; Liebig, Ann. der Chem. u. Pharm. V. p. 134; XXVI. p. 119 u. 152; XLIV. p. 57; Marchand, Journ. f. prakt. Chem. XXIII. p. 60; Liebig's Annal. XXXVIII. p. 346; Wackenroder, Arch. der Pharm. XXIII. p. 266; Crasso, Ann. der Chem. und Pharm. XXXIV. p. 53; Journ. für prakt. Chem. XX. p. 322.

1) Dessaignes und Chautard, Journ. de Pharm. (3) XXI. p. 24; Journ. f. prakt. Chem. LV. p. 323; Pharm. Centralbl. 1852 p. 814.

2) Willigk, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXII. p. 339; Journ. f. prakt. Chem. LVIII. p. 118; Pharm. Centralbl. 1852 p. 373.

3) Rochleder, Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIV. p. 354; Journ. für prakt. Chem. LVIII. p. 189; Pharm. Centralbl. 1852 p. 756.

4) Willigk, Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIV. p. 363; Journ. f. prakt. Chem. LVIII. p. 205; Pharm. Centralbl. 1852 p. 790.

100 Kilogramme gute Citronen geben ungefähr $5^1/_2$ Kilogramme krystallisirte Säure.

Die Citronensäure färbt sich während des Abdampfens leicht; man muss sie deshalb mehreremal umkrystallisiren, bis sie fast farblos ist. Stellt man die Operation im Kleinen an, so ist es anzurathen, zu der concentrirten Flüssigkeit etwas Alkohol zu setzen, ehe man sie zum Krystallisiren hinstellt: der Weingeist verbindert nämlich die Löslichkeit der Säure in der Mutterlauge.

In England stellt man die Citronensäure im Grossen zu Zwecken der Kattundruckerei auf folgende Weise dar: Man nimmt auf 5 Kilogramm Citronensaft, der mit Kreide gesättigt ist, $4^1/_2$ Kilogramm Schwefelsäure von 1,845 spec. Gew., die man mit 28 Kilogrammen Wasser verdünnt; man digerirt den citronensauren Kalk mit Schwefelsäure, ohne dabei Wärme anzuwenden. Wenn man das Kalksalz mit der noch warmen verdünnten Schwefelsäure übergiesst, so geschieht es zuweilen, dass der gebildete schwefelsaure Kalk zusammenbäckt und dadurch einen Theil des citronensauren Salzes der Einwirkung der Schwefelsäure entzieht. Man beseitigt diesen Uebelstand durch starkes und fortgesetztes Umrühren; die saure Flüssigkeit wird abgegossen; die zurückbleibende feste Masse wird zerrieben, damit die darin noch enthaltene Säure nicht verloren geht; man filtrirt und wäscht den schwefelsauren Kalk mit kaltem Wasser. Man concentrirt die filtrirte saure Flüssigkeit, indem man sie über freiem Feuer in einer Bleipfanne kocht, bis sie das spec. Gewicht von 1,13 erlangt hat; sodann giesst man sie in eine flache Pfanne und dampft sie im Wasserbade bis zur Consistenz eines dünnen Syrups ab. Sobald die Oberfläche des Syrups sich mit einem Häutchen zu bedecken beginnt, nimmt man die Flüssigkeit vom Wasserbade und stellt sie zum Erkalten hin. Nach Verlauf von 24 Stunden ist die Krystallisation beendigt. Wenn man die Säure noch weiter abdampfen wollte, so würde man Gefahr laufen, die Citronensäure zu verkohlen. Die Krystalle sind gelb gefärbt; um sie völlig farblos zu haben, muss man sie 4—5mal umkrystallisiren. Die Mutterlauge, aus der sich die Krystalle absetzen, ist schwarz. Um die darin enthaltene Citronensäure zu gewinnen, verdünnt man sie mit Wasser und beginnt die Operation wie mit dem Citronensafte.

Fourcroy hatte vorgeschlagen, den citronensauren Kalk in dem Vaterlande der Citronen zu bereiten und ihn von dort in andere

Länder zu expediren. Ein Engländer versuchte diese Idea in Sicilien zu realisiren, und stellte in den Jahren 1809 und 1810 ungefähr 250,000 Kilogramm citronensauren Kalk dar. Die Bewohner Siciliens waren aber zu dieser Art Arbeiten sehr ungeeignet und der Unternehmer zog nur wenig Nutzen; die vorgeschrittene Jahreszeit erschwerte ferner das Trocknen des Salzes, das sich so zum Theil durch beginnende Gährung zersetzte. Die Fabrikanten, die ausserdem von England die Kreide und die Fässer, welche ihnen Sicilien nicht liefern konnte, beziehen mussten, beeilten sich daher auf ihr Unternehmen zu verzichten.

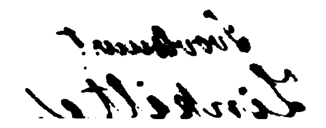
Man hat vorgeschlagen, den Citronensaft mit einem Alkali zu sättigen und ihn sodann mit essigsaurem Bleioxyd zu fällen. Der Citronensaft enthält aber ausser der Citronensäure Aepfelsäure, Gummi und Extractivstoff — sämmtlich Substanzen, welche durch essigsaures Bleioxyd gefällt werden; dieses Verfahren giebt demnach keine reine Citronensäure.

Unter den einheimischen Früchten enthalten die Johannisbeeren die meiste Citronensäure; man pflückt sie, bevor sie völlig reif sind. Man presst den Saft aus und behandelt ihn wie den Citronensaft. Tilloy, Apotheker zu Dijon, verfährt auf folgende Weise[1]): Er zerquetscht Johannisbeeren und lässt sie gähren; nach beendigter Gährung destillirt er die Masse über freiem Feuer, um den Alkohol abzuscheiden, trennt die Flüssigkeit durch Auspressen von den Trebern, sättigt die Säuren der Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk, zersetzt den gewaschenen Bodensatz warm mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, sättigt das, ausser Citronensäure, noch etwas Aepfelsäure enthaltende Filtrat, nachdem man es etwas abgedampft hat, mit kohlensaurem Kalk, zersetzt den gewaschenen citronensauren Kalk wieder mit Schwefelsäure, entfärbt das Filtrat durch Digestion mit Thierkohle, filtrirt, dampft ab, scheidet den ausgeschiedenen Gyps durch Filtriren ab, und lässt bei 25° krystallisiren. Sind die Krystalle noch gefärbt, so wird die Säure zum dritten Male mit kohlensaurem Kalk gesättigt. 2800 Kilogramm Johannisbeeren gaben Tilloy 21 Kilogramm Citronensäure.

§ 635. Die Citronensäure krystallisirt in zwei Formen, je nach

---

1) Tilloy, Journ. de Pharm. XIII. p. 305; N. Trommsdorff's Journ. XVI. p. 2. 193.



der Temperatur, die man hierbei anwendet. Eine concentrirte, kalt gesättigte Lösung setzt beim freiwilligen Verdunsten schöne Krystalle ab, welche dem rhombischen Systeme angehören. Diese Krystalle enthalten 2 At. = 8,5 Proc. Wasser, das sie bei 100° verlieren. Die Säure des Handels hat diese Zusammensetzung.

Diese Krystalle zeigen gewöhnlich die Combination[1]: $\infty P . \bar{P}\infty . \breve{P}\infty$, mit den untergeordneten Flächen P und seltner mit den Flächen $\frac{1}{2}\bar{P}\infty$, $\frac{1}{2}\breve{P}\infty$, 0P. Neigung der Flächen $\infty P : \infty P$ zur Brachydiagonale = 112° 2′; $\infty P : \breve{P}\infty$ = 118° 37′; $\breve{P}\infty : \bar{P}\infty$ = 101° 10′; $\infty P : \bar{P}\infty$ = 140° 13′; $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty$ zur Brachydiagonale. Axenverhältniss, Brachydiagonale a : Makrodiagonale b : Hauptaxe c = 1 : 1,483 ; 2,465. Spaltbarkeit parallel 0 P.

Wenn man Citronensäure in siedendem Wasser auflöst, und die Lösung durch Sieden bis zum Erscheinen eines Häutchens abdampft, so setzen sich Krystalle einer anderen Form mit 1 At. Krystallwasser ab (Marchand)[2].

Die Säure mit 2 At. Krystallwasser löst sich in 0,75 Th. kaltem und in 0,5 siedendem Wasser. Sie löst sich auch in Alkohol und Aether.

Die wässrige Lösung der Citronensäure zersetzt sich mit der Zeit und bedeckt sich mit Schimmel; sie enthält sodann Essigsäure. Sie fällt Kalkwasser nicht; wenn man aber zu Kalkwasser einige Tropfen Citronensäure setzt und die klare Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt, so trübt sie sich und setzt nach und nach einen weissen Niederschlag von neutralem citronensaurem Kalk ab, der sich in Säuren ohne Aufbrausen löst. Sie fällt Kali nicht. Durch diese Reactionen unterscheidet sich die Citronensäure von der Weinsäure.

Sie löst Zink und Eisen unter Wasserstoffentwickelung auf. Sie reducirt Goldchlorid. Wenn man in einer Retorte krystallisirte Citronensäure erhitzt, so schmilzt sie in ihrem Krystallwasser und kommt

---

1) Heusser (1853), Poggend. Annal. LXXXVIII. p. 122; Journ. f. prakt. Chem. LVIII. p. 249; siehe ferner Brooke, Annals of Philos. (2) VI. p. 119; Kopp, Einleit. in die Krystallographie p. 264.

2) Nach L. Gmelin (Handb. der Chem. V. p. 833) haben diese Krystalle wahrscheinlich die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Säure, und enthalten nur etwas Zwischenwasser.

in lebhaftes Sieden, während zugleich dieses Krystallwasser sich in der Vorlage verdichtet. Nach einigen Minuten aber bemerkt man in dem Retortenhalse weisse Nebel, die sauer und spirituös riechen; sie enthalten Aceton (§ 461) und sind von Kohlenoxydgas begleitet; diese Zersetzung beginnt bei 175°. Zu diesem Zeitpunkte findet man in der Retorte auch Aconitsäure (§ 654). Wenn man weiter erhitzt, so bemerkt man in der Vorlage ölige Streifen, welche zu einer krystallinischen Masse von Itaconsäure (§ 663) erstarren; sie sind von Kohlensäuregas begleitet. Wenn man endlich diese letzteren Krystalle wiederholt destillirt, so erhält man eine ölige Masse von wasserfreier Citraconsäure (§ 661), welche nicht mehr erstarrt. Robiquet fand, dass, wenn man die Citronensäure bei gesteigerter Temperatur destillirt, fast kein Rückstand bleibt.

Diese Umwandlungen erklären sich durch folgende Gleichungen:

$$\underbrace{C_{12}H_8O_{14}}_{\text{Citronensäure.}} = 2\,HO + \underbrace{C_{12}H_6O_{12}}_{\text{Aconitsäure.}}$$

$$\underbrace{C_{12}H_6O_{12}}_{\text{Aconitsäure.}} = 2\,CO_2 + \underbrace{C_{10}H_6O_8}_{\text{Itaconsäure.}}$$

$$\underbrace{C_{10}H_6O_8}_{\text{Itaconsäure.}} = 2\,HO + \underbrace{C_{10}H_4O_6}_{\text{Wasserfreie Citraconsäure.}}$$

Das Aceton und das Kohlenoxyd, deren Bildung bei der trocknen Destillation der Citronensäure zu bemerken ist, sind wahrscheinlich das Resultat einer secundären Zersetzung, denn:

$$\underbrace{C_{12}H_6O_{12}}_{\text{Aconitsäure.}} = 4\,CO_2 + 2\,CO + \underbrace{C_6H_6O_2}_{\text{Aceton.}}$$

Mit Bimsteinpulver erhitzt, entwickelt die Citronensäure schon bei 155° fast reine Kohlensäure (Millon und Reiset).

Beim Schmelzen mit Kalihydrat verwandelt sich die Citronensäure in oxalsaures und essigsaures Kali (Gay-Lussac):

$$1\text{ At. Citronensäure } C_{12}H_8O_{14} + 2\,HO = \begin{cases} 1\text{ At. Oxalsäure } & C_4H_2O_8 \\ 2\text{ At. Essigsäure } & C_8H_8O_8 \\ \hline & C_{12}H_{10}O_{16}. \end{cases}$$

Wenn man über getrocknete Citronensäure concentrirte Schwefelsäure giesst, so entwickelt sich, fast ohne Mitwirkung der Wärme, reines Kohlenoxydgas; diese Entwickelung dauert lange fort, wenn

man die Temperatur des Gemenges bei 30—40° erhält. Wenn man stärker erhitzt, so entwickelt sich zugleich Kohlensäure und man bemerkt einen Geruch nach Aceton. Es ist bemerkenswerth, dass dies dieselben flüchtigen Producte sind, die sich in der ersten Umwandlungsphase, welche die Citronensäure beim Erhitzen durchläuft, bilden. Wenn man das im Wasserbade erhitzte Gemenge mit Wasser verdünnt und sodann mit kohlensaurem Natron sättigt, so bildet sich eine braune, harzähnliche, in Alkohol lösliche Substanz, während das Salz einer eigenthümlichen Säure in Lösung bleibt. Letztere Säure giebt mit Kali, Baryt und Strontian leicht lösliche Salze (Robiquet).

Wenn man Citronensäure mit einem Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure erhitzt, so erhält man je nach der Dauer der Einwirkung und der Temperatur des Gemenges, entweder Citronensäureäther (Dumas, Malaguti), oder Aconit- oder Citraconäther (Marchand).

Ein Gemisch von Mangansuperoxyd mit verdünnter Schwefelsäure verwandelt die Citronensäure in Ameisensäure und Kohlensäure.

Verdünnte Salpetersäure greift die Citronensäure nicht an; wird aber letztere einige Zeit lang mit concentrirter Salpetersäure behandelt, so bildet sich Oxalsäure, Essigsäure und Kohlensäure.

Chlorgas wird von einer concentrirten Citronensäurelösung nur langsam absorbirt; im directen Sonnenlichte wird die Absorption etwas befördert. Es entwickelt sich dabei keine Kohlensäure. Aus der Lösung scheidet sich ein schweres Oel aus. Durch die Einwirkung von Chlor und Brom auf die citronensauren Alkalien bilden sich eigenthümliche Producte (siehe § 646, Gechlorte und gebromte Derivate der Citronensäure und der citronensauren Salze).

Die Citronensäure wird in der Färberei und in der Kattundruckerei häufig angewendet. Man benutzt sie auch zum Isoliren des Carthamins, um die Nüancen dieses Farbestoffs zu schönen; man wendet sie ferner an zur Darstellung einer Zinnlösung, um mit Cochenille auf Seide und Maroquin scharlachroth zu färben. Die Zeugdrucker benutzen die Citronensäure als Reservage. Die Buchbinder wenden sie zur Darstellung einer Eisenlösung an, vermittelst welcher sie dem Leder ein marmorähnliches Ansehen ertheilen.

Die Apotheker machen von der Citronensäure zur Darstellung von Syrupen und Limonaden Gebrauch. Das *Limonadenpulver* ist ein

Gemenge von 4 Gr. Citronensäure mit 125 Gr., welches mit einigen Tropfen Citronenöl aromatisirt ist; zuweilen ersetzt man darin die Citronensäure durch Weinsäure, deren Geschmack aber minder angenehm ist.

Der Citronensaft ersetzt häufig, namentlich zu Haushaltungszwecken die Citronensäure. Die Seeleute rühmen ihn als Präservativ gegen Skorbut.

Metallderivate der Citronensäure. Citronensaure Salze.

§ 636. Die Citronensäure ist eine dreibasische Säure; als solche bildet sie drei verschiedene Arten von Salzen, deren Zusammensetzung durch folgende Formeln ausgedrückt wird:

Neutrale citronensaure Salze (mit 3 At. Base)

$$C_{12} H_5 M_3 O_{14} = C_{12} H_5 O_{11}, 3 MO,$$

Saure citronensaure Salze (mit 2 At. Base)

$$C_{12} H_6 M_2 O_{14} = C_{12} H_5 O_{11}, \left.\begin{matrix} 2 MO \\ HO \end{matrix}\right\},$$

Saure citronensaure Salze (mit 1 At. Base)

$$C_{12} H_7 M O_{14} = C_{12} H_5 O_{11}, \left.\begin{matrix} MO \\ 2 HO \end{matrix}\right\}.$$

Einige citronensaure Salze finden sich in den Pflanzen, so der citronensaure Kalk in den Zwiebeln und den Kartoffeln; der citronensaure Kalk und die citronensaure Magnesia in dem Wau; das citronensaure Kali in den Erdäpfeln und Kartoffeln.

Die citronensauren Alkalien sind in Wasser leicht löslich; mehrere andere citronensaure Salze wie das Magnesia-, Zink-, Eisen-, Kobalt- und Nickelsalz lösen sich ebenso in Wasser auf; die neutralen Baryt-, Strontian- und Kalksalze sind in Wasser wenig löslich. Die löslichen citronensauren Salze verhindern die Fällung der Eisen-, Mangan- und Thonerdelösungen durch Alkalien.

Eine Lösung eines citronensauren Salzes wird in der Kälte durch Kalkwasser nicht gefällt; wenn aber Kalkwasser im grossen Ueberschusse hinzugesetzt und die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt wird, so bildet sich ein Niederschlag von neutralem dreibasisch citronensauren Kalk, welcher in kaltem Wasser leichter löslich ist als in warmem, sich beim Erkalten fast gänzlich wieder auflöst.

Durch Chlor und Brom werden die citronensauren Salze angegriffen (§ 646).

Bis auf 230° erhitzt, färben sie sich und geben brenzliche, noch nicht untersuchte Producte.

Die Zusammensetzung der citronensauren Salze ist hauptsächlich von Heldt [1]) ermittelt worden.

§ 637. Citronensaures Ammoniak. *α) Neutrales dreibasisches Salz.* Man hat es noch nicht krystallisirt erhalten. Eine mit Ammoniak neutralisirte Lösung von Citronensäure verliert einen Theil des Alkalis beim Eindampfen und giebt beim Concentriren das zweibasische Salz.

Wenn man eine weingeistige Citronensäurelösung während des Siedens mit Ammoniak sättigt, so setzen sich beim Erkalten ölige Tropfen ab; dieses Product krystallisirt selbst beim längeren Stehen nicht.

β) Saures zweibasisches Salz, $C_{12}H_6(NH_4)_2O_{14}$. Es krystallisirt beim Concentriren einer mit Ammoniak gesättigten Citronensäurelösung in rhombischen, mit einander verwachsenen Prismen, die sich leicht in Wasser und beim Sieden in Weingeist lösen; aus der letzteren Lösung scheidet sich das Salz beim Erkalten in ölartigen Tropfen aus.

Die Krystalle dieses Salzes gehören dem rhombischen Systeme an [2]). Gewöhnliche Combination $\infty P . \bar{P}\infty . \infty\breve{P}\infty . P . \bar{P}\,{}^1/_2$, mit der sehr entsprechenden Fläche $0P$, so dass die Krystalle tafelförmig erscheinen. Neigung der Flächen $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty = 134^\circ\,38'$; $\infty P : \infty\breve{P}\infty = 119^\circ\,53'$. Verhältniss der Axen, Brachydiagonale a : Makrodiagonale b : Hauptaxe c = 1 : 1,74022 : 2,39253. Nach Heusser sind die Krystalle gewöhnlich hemiëdrisch, so dass man nur die Hälfte der Flächen P bemerkt, die nach dem Gesetze der Symmetrie vorhanden sein sollten, in der That findet man bald $-\frac{P}{2}$, bald $+\frac{P}{2}$; dasselbe gilt von den Flächen $\bar{P}\,{}^1/_2$. Die Lösung dieser Krystalle verhält sich aber im polarisirten Lichte indifferent.

---

1) Heldt (1848), Ann. der Chem. u. Pharm. XLVII. p. 157.

2) Heusser (1853) a. a. O. und Journ. f. prakt. Chem. LVIII. p. 290.

Nach Heldt krystallisirt dieses Salz bei grosser Kälte in monoklinoëdrischen Krystallen von derselben Zusammensetzung aber wie das rhombische Salz [1]).

γ) *Saures einbasisches Salz*, $C_{12}H_7(NH_4)O_{14}$. Wenn man zu einer mit Citronensäure neutralisirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak die doppelte Menge Citronensäure, die man zur Neutralisation gebraucht hat, zusetzt, so erhält man beim freiwilligen Verdunsten kleine triklinoëdrische Prismen von wasserfreiem sauren einbasischen Ammoniaksalz.

Ein ähnliches in triklinoëdrischen Prismen krystallisirendes Salz erhält man beim freiwilligen Verdunsten einer mit Citronensäure neutralisirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak, zu der man eine gleiche Menge Citronensäure, die sie schon enthält, zusetzt. Dieses neue Salz scheint nach Heusser eine Verbindung von einbasischem Salz mit zweibasischem $C_{12}H_7(NH_4)O_{14}$, $C_{12}H_6(NH_4)_2O_{14}$ zu sein.

Citronensaures Kali. Man kennt drei verschiedene Kalisalze.

α) *Neutrales dreibasisches Kalisalz*, $C_{12}H_5K_3O_{14}+2Aq$. Wenn man eine Lösung von kohlensaurem Kali, die mit Citronensäure gesättigt worden ist, stehen lässt, so bilden sich durchsichtige, sternförmig gruppirte Nadeln, die einen alkalischen Geschmack besitzen, sehr leicht zerfliessen und in absolutem Alkohol unlöslich sind. Sie verlieren gegen 200° ihr Krystallwasser.

β) *Saures zweibasisches Kalisalz*, $C_{12}H_6K_2O_{14}$. Es bildet sich, wenn eine Auflösung des vorigen Salzes mit halb so viel Citronensäure versetzt wird, als es schon enthält. Die Lösung giebt beim freiwilligen Verdunsten eine amorphe Rinde, die angenehm sauer schmeckt und sich in absolutem Alkohol nicht auflöst. Heusser hat das nämliche Salz in monoklinoëdrischen Prismen erhalten.

γ) *Saures einbasisches Kalisalz*, $C_{12}H_7KO_{14}+4Aq$. Dieses Salz entsteht, wenn man dem dreibasischen Salze noch doppelt so viel Säure zusetzt, als es schon enthält, und die Lösung bei etwa 40° abdampft. Es erscheint als ein Aggregat von grossen, aber durch-

---

1) Heusser fand die von Heldt behauptete Dimorphie des zweibasisch citronensauren Ammoniaks nicht bestätigt, vielmehr ist die eine Art von Krystallen nur reicher an Flächen. Ein Irrthum konnte dadurch veranlasst werden, dass manchmal die Oktaëderflächen hemiëdrisch auftreten. W.

sichtigen, unregelmässigen prismatischen Krystallen, schmeckt sauer, löst sich etwas in siedendem Alkohol und lässt sich an der Luft unverändert aufbewahren. Bei 100° schmilzt es in seinem Krystallwasser und verliert dasselbe (13,48 Proc.), wobei es sich in eine gummiartige Masse umwandelt, die beim Erkalten krystallisirt.

Citronensaures Kali-Ammoniak, $C_{12}H_5K_2O_{14}$, $C_{12}H_5(NH_4)_2O_{14}$. Wenn man eine Auflösung von zweibasisch citronensaurem Kali mit Ammoniak sättigt, so erhält man beim freiwilligen Verdunsten farblose Prismen, die an der Luft zerfliessen.

Citronensaures Natron. Es giebt drei Natronsalze.

α) Neutrales dreibasisches Natronsalz, $C_{12}H_5Na_3O_{14} + 11Aq$. Wenn man Citronensäure mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron sättigt, und die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlässt, so erhält man verwachsene Prismen von obiger Zusammensetzung; sie verlieren bei 100° 17,5 Proc. = 7 Atome Krystallwasser. Sie sind in Alkohol wenig löslich.

Diese Krystalle gehören nach Heusser dem rhombischen Systeme an. Beobachtete Combination $\infty \bar{P} \infty . \infty P . \infty P\,{}^{2}/_{3} . \infty P \infty . P \infty . \bar{P}\,{}^{1}/_{2} . \bar{P}\,{}^{1}/_{2}$. Neigung der Flächen $\infty \bar{P} \infty : \infty P = 127^\circ 55'$; $\infty P : \infty P\,{}^{2}/_{3} = 169^\circ 2'$; $\infty P\,{}^{2}/_{3} : \infty \breve{P} \infty = 133^\circ 3'$; $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty$ zur Hauptaxe $= 137^\circ 4'$; $\bar{P} \infty : \bar{P}\,{}^{1}/_{2} = 155^\circ 21'$; $\bar{P}\,{}^{1}/_{2}$: $170^\circ 7'$. Axenverhältniss, Brachydiagonale a : Makrodiagonale b : Hauptaxe c = 1 : 1,59517 : 0,393239. Spaltbarkeit unvollkommen parallel $\infty \bar{P} \infty$ und $\infty \breve{P} \infty$.

Wenn man die Lösung des dreibasisch citronensauren Natrons bei 60° oder bei höherer Temperatur eindampft, so erhält man Krystalle, welche nur 4 At. Wasser, d. h. eben so viel als das vorstehende bei 100° getrocknete enthalten. Diese 4 At. Wasser entweichen bei dieser Temperatur nicht. Diese Krystalle gehören dem monoklinoëdrischen Systeme an.

β) Saures zweibasisches Natronsalz, $C_{12}H_6Na_2O_{14} + 2\,Aq$. Sternförmig gruppirte Prismen, die sich in siedendem Wasser lösen; sie verlieren ihr Krystallwasser beim Trocknen über Schwefelsäure. Sie haben einen angenehmen Geschmack und lösen sich in siedendem Alkohol.

γ) *Saures einbasisches Natronsalz*, $C_{12}H_7NaO_{14} + 2$ Aq. Es wird wie das entsprechende Kalisalz dargestellt. Wenn man die Lösung des Salzes, die so concentrirt ist, dass sie fast gummiartig erscheint, an einen warmen Ort stellt, so erstarrt sie zu einer aus Krystallnadeln bestehenden Masse, die bis auf den letzten Tropfen krystallisirt.

Citronensaures Natron-Ammoniak bildet eine verworren krystallisirte Rinde.

Citronensaures Natron-Kali, $C_{12}H_5Na_3O_{14}$, $C_{12}H_5K_3O_{14} + 11$ Aq. Man erhält es durch Auflösen gleicher Atome von dreibasisch citronensaurem Natron und dreibasisch citronensaurem Kali. Das Salz setzt sich nach einigen Tagen in seideglänzenden, an der Luft unveränderlichen sternförmig gruppirten Nadeln ab.

Citronensaures Lithion. Das neutrale Salz verwandelt sich beim Eintrocknen in eine feste, durchscheinende, nicht krystallisirte Masse, die an der Luft erweicht. Die beiden sauren Salze können ebenfalls nicht krystallisirt erhalten werden.

§ 638. Citronensaurer Baryt. Man kennt drei Barytsalze:

α) *Neutrales dreibasisches Barytsalz*, $C_{12}H_5Ba_3O_{14} + 7$ Aq. Wenn man zu einer Chlorbaryumlösung tropfenweise eine Lösung von citronensaurem Natron setzt, so löst sich im Anfang der entstandene Niederschlag wieder auf; bald aber erstarrt die Flüssigkeit zu einer gallertartigen Masse, welche beim Sieden nicht krystallinisch wird; dieses Salz löst sich leichter in kaltem als in warmem Wasser.

β) *Saures zweibasisches Barytsalz*. Es ist isolirt noch nicht dargestellt worden; man kennt aber eine Verbindung des zweibasischen Salzes mit dem dreibasischen: $C_{12}H_5Ba_3O_{14}$, $C_{12}H_6Ba_2O_{14} + 7$ Aq. Man erhält sie durch Digestion des dreibasischen Salzes mit einer zur Auflösung nicht hinreichenden Menge Citronensäure; beim Abdampfen der Flüssigkeit erhält man ein Krystallpulver, das man durch Waschen mit Alkohol reinigt.

Berzelius stellt die nämliche Verbindung dar, indem er dreibasisch citronensauren Baryt zu einem siedenden Gemenge von Chlorbaryum und Citronensäure setzt, so lange der Niederschlag sich noch auflöst. Bei 160° verliert das Salz 7,75 Proc.

γ) *Saures einbasisches Barytsalz*. Beim freiwilligen Verdunsten der bis zur Syrupsconsistenz gebrachten Lösung des drei-

basischen Salzes in Citronensäure, bleibt eine gummiartige Masse zurück, in welcher sich krystallinische Punkte bilden.

Citronensaurer Strontian. α) *Neutrales dreibasisches Strontiansalz*, $C_{12}H_5Sr_3O_{14} + 5$ Aq. Eine Auflösung von essigsaurem Strontian giebt mit Citronensäure oder citronensauren Alkalien sogleich einen weissen voluminösen Niederschlag des dreibasischen Salzes, das in der Wärme nicht krystallinisch wird. Dieses Salz löst sich in Essigsäure nur zum Theil, leicht aber in Mineralsäuren auf. Durch Ammoniak wird es nicht aus dieser Lösung gefällt; durch Sieden der Flüssigkeit wird es aber von Neuem ausgeschieden. Bei 210° verliert es 12,2 Proc. = 5 At. Wasser.

β) *Saures zweibasisches Strontiansalz*, $C_{10}H_6Sr_2O_{14} + 2$ Aq. Das dreibasische Salz löst sich in Essigsäure in der Wärme zum Theil auf. Beim Abdampfen setzt die filtrirte Flüssigkeit das zweibasische Salz in perlmutterglänzenden Krusten ab, die sich in Wasser nicht lösen.

Citronensaurer Kalk. α) *Neutrales dreibasisches Kalksalz*, $C_{12}H_5Ca_3O_{14} + 4$ Aq. Wenn man zu einer Lösung von citronensaurem Natron tropfenweise eine Lösung von Chlorcalcium setzt, so löst sich der anfangs entstehende Niederschlag wieder auf; bei einem gewissen Zeitpunkt aber wird die Flüssigkeit beim Schütteln plötzlich fest und erstarrt zu einem weissen Brei, der durch Erwärmen krystallinisch wird. Wenn man die unvollständig gesättigte Lösung bis zum Sieden erhitzt, so wird alles Kalksalz gefällt.

Der citronensaure Kalk ist weniger löslich in siedendem als in kaltem Wasser; wenn man daher eine nicht zu sehr concentrirte Lösung von Citronensäure mit Kalkwasser mischt, so bildet sich in der Kälte kein Niederschlag, während beim Sieden der Flüssigkeit ein krystallinischer Niederschlag entsteht, der sich beim Erkalten der Flüssigkeit wieder zum Theil auflöst.

In Essigsäure und den Mineralsäuren ist das dreibasische Kalksalz leicht löslich; durch Ammoniak wird die Lösung nicht gefällt; beim Sieden schlägt sich aber aller citronensaure Kalk nieder.

Dieses Salz enthält 12,5 Proc. = 4 At. Krystallwasser.

Der rohe citronensaure Kalk, so wie man ihn durch Sättigen des Citronensaftes mit Kreide erhält, lässt sich nicht lange unverändert aufbewahren; es findet nach ein oder zwei Tagen Gasentwickelung statt, welche bis zur vollständigen Umwandelung des citronensauren Salzes fortdauert. Wenn man der Lösung des citronensauren Kalkes

etwas Bierhefe zusetzt, so erfolgt die Zersetzung weit rascher. Der citronensaure Kalk wandelt sich hierbei durch eine wirkliche Gährung um in Essigsäure, Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoff[1]:

$$\underbrace{4\,C_{12}H_8O_{14}}_{\text{Citronensäure.}} + 4\,HO = \underbrace{3\,C_4H_4O_4}_{\text{Essigsäure.}} + \underbrace{2\,C_8H_8O_4}_{\text{Buttersäure.}} + 20\,CO_2 + 8\,H.$$

Die beständige Gegenwart des Wasserstoffs in den Zersetzungsproducten der Citronensäure lässt jedoch die Annahme zu, dass sich zu Anfang Milchsäure bildet:

$$\underbrace{4\,C_{12}H_8O_{14}}_{\text{Citronensäure.}} + 4\,HO = \underbrace{3\,C_4H_4O_4}_{\text{Essigsäure.}} + \underbrace{2\,C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Milchsäure.}};$$

und dass die Milchsäure sich in Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoff zersetzt:

$$\underbrace{2\,C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Milchsäure.}} = \underbrace{2\,C_8H_8O_4}_{\text{Buttersäure.}} + 8\,CO_2 + 8\,H.$$

β) Saures zweibasisches Kalksalz, $C_{12}H_6Ca_2O_{14} + 2\,Aq$. Das vorstehende Salz löst sich in der Wärme leicht in Citronensäure; die Lösung giebt beim Verdunsten glänzende Blättchen, die sich zum Theil beim Auswaschen zersetzen. Sie enthalten 7,3 Proc. = 2 At. Krystallwasser; das bei 150° getrocknete Salz ist wasserfrei.

Citronensaure Magnesia, $C_{12}H_5Mg_3O_{14} + 14\,Aq$. Eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia wird durch neutrales citronensaures Natron nicht gefällt, selbst wenn die Flüssigkeiten concentrirt sind. Kohlensaure Magnesia löst sich in Citronensäure leicht zu einer Flüssigkeit auf, die beim Erkalten zu einem voluminösen Brei erstarrt; durch Alkohol wird dieses Salz aus seiner wässrigen Lösung gefällt. Bei 210° verliert das Salz 35,4 Proc. = 14 At. Wasser.

Wenn man zu der Lösung des dreibasischen Salzes eine Quantität Citronensäure setzt, welche der darin schon enthaltenen gleich ist, so verwandelt sich die Flüssigkeit nach und nach in

---

1) Personne (1853), Compt. rend. XXXVI. p. 197; Journ. f. prakt. Chem. LVIII. p. 415; Pharm. Centralbl. 1853 p. 129; siehe ferner How, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXIV. p. 287; Journ. f. prakt. Chem. LVI. p. 208; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 469. Nach diesem Chemiker bildet sich bei der Citronensäuregährung nur ein Gemenge von Essigsäure mit Propionsäure.

eine gummiartige Masse, welche beim Erwärmen nicht krystallinisch wird.

Wenn man kohlensaure Magnesia mit zweibasisch citronensaurem Natron digerirt und die filtrirte Lösung an einem warmen Ort verdunstet, so scheiden sich nach und nach kleine Krystallgruppen ab, welche Natron und Magnesia enthalten.

§ 639. Citronensaure Thonerde. Es giebt ein in Wasser unlösliches citronensaures Thonerdesalz; es ist nicht bekannt, ob dieses Salz neutral oder basisch ist.

Citronensaure Beryllerde ist gummiartig und in Wasser löslich.

Citronensaure Zirkonerde ist noch unbekannt; man weiss nur, dass Zirkonerde durch citronensaures Natron nicht gefällt wird.

Citronensaure Thorerde erhält man durch Sättigen von Citronensäure mit Thorerde. Sie ist unlöslich und pulvrig. Das saure Salz ist in Wasser löslich und giebt beim Verdunsten eine nicht krystallinische syrupartige Masse, deren Geschmack eher sauer als zusammenziehend ist. Das neutrale und das saure Salz lösen sich in Aetzammoniak und nach dem Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks bleibt eine durchscheinende gummiartige Masse zurück, welche sich vollkommen in Wasser löst.

Citronensaures Ceroxyd (enthält citronensaures Lanthan- und Didymoxyd). Die Ceroxydsalze werden durch Citronensäure nicht gefällt, die citronensauren Alkalien fällen aber daraus citronensaures Ceroxyd, das pulverförmig und in Wasser unlöslich ist. Diese Verbindung löst sich in überschüssiger Citronensäure auf. Die Auflösung giebt beim Verdunsten eine gummiartige Masse; Alkohol zieht aus derselben die überschüssige Säure aus und hinterlässt das neutrale Salz.

§ 640. Citronensaures Zinkoxyd. *α) Neutrales dreibasisches Salz*, $C_{12}H_5Zn_3O_{14} + 2$ Aq. Metallisches Zink löst sich in Citronensäure unter Wasserstoffentwickelung auf; kohlensaures Zinkoxyd löst sich darin gleichfalls leicht auf; beim Sieden der Flüssigkeit scheidet sich das dreibasische Salz als körniges krystallinisches Pulver aus. Es ist in Wasser wenig löslich.

β) Saures zweibasisches Salz. Es ist isolirt noch nicht dargestellt worden. Wenn man zu einer Lösung des dreibasischen

Salzes etwas Citronensäure setzt, so dass die Flüssigkeit etwas sauer reagirt, so setzt sich daraus beim Abdampfen bei gelinder Wärme eine Rinde, aus durchsichtigen, undeutlichen Krystallen bestehend, ab. Dieses Salz kann als eine Verbindung des zweibasischen Salzes mit dem dreibasischen betrachtet werden: $C_{12} H_5 Zn_3 O_{14}$, $C_{12} H_6 Zn_2 O_{14} + 2$ Aq.

Das zweibasische citronensaure Natron löst kohlensaures Zinkoxyd auf und giebt eine Flüssigkeit, die beim freiwilligen Verdunsten in glänzenden, an der Luft unveränderlichen Blättchen krystallisirt. Diese Blättchen sind citronensaures Zinkoxyd-Natron.

Citronensaures Kadmiumoxyd. Das neutrale Salz bildet ein in Wasser wenig lösliches krystallinisches Pulver.

Citronensaures Nickeloxydul, $C_{12} H_5 Ni_3 O_{14} + 14$ Aq. Nickeloxydul löst sich in Citronensäure zu einer süssschmeckenden, grünen Flüssigkeit auf, die nach und nach beim Abdampfen zu einem grünen Brei erstarrt. Wenn man die Lösung bei gelinder Wärme abdampft, so trocknet sie zu einem olivengrünen Firniss ein, der sich in Wasser wieder auflöst. Alkohol fällt das Salz aus seiner wässrigen Lösung. Das Salz verliert bei 200° 31 Proc. = 14 At. Wasser.

Citronensaures Kobaltoxydul, $C_{12} H_5 Co_3 O_{14} + 14$ Aq. Kohlensaures Kobaltoxydul löst sich in der Wärme leicht in Citronensäure auf; die Lösung erstarrt beim Eindampfen zu einem hellrothen Brei; die Flüssigkeit trocknet zu einem hellvioletten Firniss ein, der sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol löst. Das Salz verliert bei 220° 31,4 Proc. = 14 At. Wasser.

Das zwei- und einbasische citronensaure Kobaltoxydul sind nicht krystallisirbare, firnissähnliche Massen.

Das zweibasische citronensaure Natron löst Kobaltoxydul zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, die zu einer nicht krystallisirbaren gummiartigen Masse eintrocknet.

Citronensaures Kupferoxyd. Eine Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd wird durch citronensaures Natron selbst in der Siedehitze nicht gefällt.

Wenn man eine Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd mit Citronensäure erhitzt, so bildet sich ein grünes krystallinisches Pulver, das unter dem Mikroskope aus kleinen Rhomboëdern bestehend erscheint. Es ist dies ein *basisches Salz*, $C_{12} H_5 Cu_3 O_{14}$, CuO,

$HO + 2$ Aq. Bei 100° verliert es 5,4 Proc. = 2 At. Krystallwasser und wird dunkel himmelblau. Bei 150° erleidet es neuen Verlust und bei 170° zersetzt es sich.

Dieses basisch citronensaure Kupferoxyd löst sich in Aetzammoniak zu einer blauen Flüssigkeit, die sich auf Zusatz von Alkohol trübt und nach einiger Zeit dunkelblaue Oeltröpfchen absetzt, die nicht krystallinisch werden.

Citronensaures Eisen. α) Das *Eisenoxydulsalz*. Metallisches Eisen löst sich in Citronensäure unter Wasserstoffentwickelung auf. Aus der gesättigten Lösung fällt Alkohol weisse Flocken von dreibasisch citronensaurem Eisenoxydul.

β) Das *Eisenoxydsalz*. Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat löst sich in der Wärme in Citronensäure zu einer rothbraunen süsslich schmeckenden Flüssigkeit auf, welche durch Alkohol gefällt wird.

Die Auflösung dieses Eisenoxydsalzes trocknet beim Abdampfen zu einem braunen glänzenden Firniss ein; in dieser Form wird es von den Aerzten, besonders den englischen verschrieben.

Zweibasisch citronensaures Natron löst Eisenoxydhydrat auf.

Citronensaures Manganoxydul, $C_{12}H_6M_2O_{14} + 2$ Aq. Eine Lösung von citronensaurem Natron wird durch Manganoxydulsalze nicht gefällt. Wenn man aber kohlensaures Manganoxydul mit Citronensäure digerirt, so setzt sich zweibasisch citronensaures Manganoxydul als weisses krystallinisches Pulver ab. Dieses Salz ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Essigsäure, leicht löslich in Salzsäure. Bei 150° verliert es nichts von seinem Gewicht, bei 220° aber beträgt der Gewichtsverlust 6,86 Proc. = 2 At. Wasser.

Zweibasisch citronensaures Natron löst kohlensaures Manganoxydul zu einer braunen Flüssigkeit auf, die zu einer gummiartigen, nicht krystallisirbaren Masse eintrocknet.

§ 641. Citronensaures Uranoxyd. Das neutrale Salz bildet ein gelbes, unlösliches Pulver.

Citronensaures Vanadinoxyd. Es bildet eine blaue Lösung. Im getrockneten Zustande ist es dunkelblau, fast schwarz. Es zeigt sich keine Krystallisation und löst sich in kaltem Wasser allmälig zu einer dunkelblauen Lösung. In Aetzammoniak löst es sich mit dunkelgelber Farbe, die bei Zutritt der Luft in Folge einer höheren Oxydation des Vanadins verschwindet.

Citronensaures Telluroxyd. Man erhält es durch

Sättigen von Citronensäure mit Telluroxydhydrat, und freiwilliges Verdunsten der Flüssigkeit: es krystallisirt in dicken, farblosen, durchsichtigen Prismen, die sich leicht in Wasser lösen.

Citronensaures Antimonoxyd-Kali. Thaulow[1]) stellt dieses Salz auf dieselbe Weise wie den Brechweinstein dar; da aber das saure citronensaure Kali nicht krystallisirt, theilt dieser Chemiker eine Lösung von Citronensäure in zwei Hälften, sättigt die eine Hälfte mit Kali und setzt sodann die andere Hälfte hinzu. Darauf kocht er diese Flüssigkeit mit Antimonoxyd. Aus der filtrirten Lösung setzen sich vollkommen weisse, zu harten Büscheln vereinigte Prismen ab.

Die Zusammensetzung der Krystalle lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_6K(SbO_2)O_{14} \\ C_{12}H_6K_2 \quad O_{14} \end{matrix}\right\} + 3\,Aq.$$

Bei 190° aber verliert es 6,69 Proc. (5 At.) Wasser; es bleibt demnach zu untersuchen übrig, ob das Salz bei dieser Temperatur noch ein citronensaures Salz ist.

Wenn man zu einer Lösung von citronensaurem Antimonoxyd-Kali salpetersaures Silberoxyd setzt, so bildet sich eine unlösliche Verbindung, in welcher das Kalium durch Silber ersetzt ist; die Zusammensetzung dieses Niederschlages ist jedoch nicht der des citronensauren Antimonoxyd-Kali analog, denn er besteht aus $C_{12}H_5Ag_2(SbO_2)O_{14}$.

Citronensaures Zinnoxyd. Bouquet[2]) stellt das citronensaure Zinnoxyd auf dieselbe Weise wie das entsprechende weinsäure Salz dar. Dieses Salz kann zwar krystallisiren, zersetzt sich aber sehr leicht mit Wasser zusammengebracht.

§ 642. Citronensaures Bleioxyd. α) *Neutrales dreibasisches Salz*, $C_{12}H_5Pb_3O_{14}$ (bei 120°) wird durch Fällen von dreibasisch citronensaurem Natron mit essigsaurem Bleioxyd erhalten; der sich bildende Niederschlag löst sich anfangs wieder auf, wird aber endlich bleibend, enthält jedoch stets eine gewisse Menge Natron und verwandelt sich beim Auswaschen in basisches Salz. Es ist deshalb besser, eine weingeistige Lösung von essigsaurem Blei-

---

1) Thaulow, Ann. der Chem. und Pharm. XXVII. p. 333.

2) Bouquet, Recueil des trav. de la Societ. d'émulat. pour les sciences pharmaceut.; Janvier 1847 p. 3.

oxyd mit einer weingeistigen Lösung von Citronensäure zu fällen und den Niederschlag mit Alkohol zu waschen. Er ist körnig, wenn man ihn in der Wärme darstellt.

Wenn man überschüssiges essigsaures Bleioxyd zu einer Lösung von Citronensäure setzt, so bildet sich ein weisser Niederschlag von dreibasisch citronensaurem Bleioxyd, der sich sehr wenig in Ammoniak, sehr leicht in citronensaurem Ammoniak auflöst. Setzt man dagegen überschüssige Citronensäure zu einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd, so bildet sich der nämliche Niederschlag, der aber in Ammoniak leicht löslich ist, weil die Flüssigkeit überschüssige Citronensäure enthält, mit welcher das Ammoniak zu einem Salz zusammentritt.

β) *Saures zweibasisches Salz*, $C_{12}H_6Pb_2O_{14} + 2$ Aq. bildet sich, wenn man das vorstehende Salz mit überschüssiger Citronensäure digerirt, oder wenn man eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd tropfenweise zu einer siedenden verdünnten Lösung von Citronensäure setzt, so lange als der anfänglich sich bildende Niederschlag sich wieder auflöst. Beim Abdampfen der Lösung krystallisirt das Salz in kleinen durchscheinenden, in Wasser leicht löslichen Prismen. Ammoniak löst das Salz auf; aus der Lösung setzt sich nach einiger Zeit dreibasisch citronensaures Bleioxyd ab.

Wenn man das letztere mit einer concentrirten Lösung von Citronensäure behandelt, so bleibt ein schweres krystallinisches Pulver zurück, das man als eine Verbindung des dreibasischen Salzes mit dem zweibasischen betrachten kann: $C_{12}H_5Pb_3O_{14}$, $C_{12}H_6Pb_2O_{14}$.

γ) *Basische Salze.* Durch Digestion von dreibasisch citronensaurem Bleioxyd mit Ammoniak, erhielt Berzelius ein weisses schweres Pulver von der Zusammensetzung $C_{12}H_5Pb_3O_{14}$, $PbO + $ Aq. Dasselbe dreibasisch citronensaure Bleioxyd gab bei der Digestion mit überschüssigem basisch essigsauren Bleioxyd ein unlösliches, nicht krystallinisches Pulver $C_{12}H_5Pb_3O_{14}$, $3\,PbO + $ Aq.

Heldt will endlich ein Salz von der Zusammensetzung $C_{12}H_5Pb_3O_{14}$, $2\,PbO + 3$ Aq. dadurch dargestellt haben, dass er dreibasisch citronensaures Bleioxyd zwei Tage lang mit Ammoniak digerirte; es ist ein weisses, unlösliches, sehr voluminöses Pulver.

Citronensaures Silberoxyd. α) Das *Silberoxydsalz*,

$C_{12}H_5Ag_3O_{14}$ ist ein weisser, schwerer Niederschlag, der sich bei höherer Temperatur unter leichtem Verpuffen zersetzt.

β) Das *Silberoxydulsalz*. Wenn man das vorstehende Salz bei 100° einem Strom von Wasserstoffgas aussetzt, so verwandelt es sich in eine dunkelbraune Masse, die aus einem Gemenge von Citronensäure und citronensaurem Silberoxydul[1]) besteht; Wasser zieht daraus die Citronensäure aus, eben so kleine Mengen des Oxydulsalzes, wodurch es roth gefärbt wird. Die rothe Lösung wird beim Erhitzen bis zum Sieden unter geringer Gasentwickelung zwischen gelbgrün und blau schillernd, und entfärbt sich später unter Absatz von metallischem Silber. Das citronensaure Silberoxydul hinterlässt beim Glühen 76 Proc. metallisches Silber.

Citronensaurer Silberoxyd-Kalk, $C_{12}H_5Ag_2CaO_{14}$, CaO ist der weisse Niederschlag, den man durch Mischen einer Silberlösung[2]) mit einer sehr verdünnten Lösung von dreibasisch citronensaurem Kalk erhält.

Citronensaures Quecksilber; α) Das *Oxydulsalz* ist ein weisses krystallinisches, in Wasser unlösliches Pulver, das durch siedendes Wasser in ein basisches Salz übergeht.

β) Das *Oxydsalz*. Frisch gefälltes Quecksilberoxyd löst sich in der Wärme in Citronensäure auf; aus der Lösung setzt sich beim Erkalten ein weisses Pulver ab, das durch Wasser zersetzt wird.

Citronensaures Palladiumoxydul. Citronensaure Alkalien fällen salpetersaures Palladiumoxydul hellgelb.

Methyl-, Aethyl-.... Derivate der Citronensäure. Citronensaure Aether.

§ 643. Die citronensauren Aether sind citronensaure Salze, in welchen das Metall durch sein Aequivalent an Methyl oder Aethyl ersetzt worden ist:

Methyl-Citronensäure

$$C_{14}H_{10}O_{14} = C_{12}H_7(C_2H_3)O_{14} = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_{11}, & C_2H_3O \\ & 2HO \end{matrix}\right\},$$

1) Wöhler, Ann. der Chem. und Pharm. XXX. p. 1.

2) Chodnew, ibid. LIII. p. 283.

Dimethyl-Citronensäure

$C_{16}H_{12}O_{14} = C_{12}H_6(C_2H_3)_2O_{14} = C_{12}H_5O_{11}, \left.\begin{matrix}2\,C_2H_3O\\HO\end{matrix}\right\},$

Citronensaures Methyloxyd

$C_{18}H_{14}O_{14} = C_{12}H_5(C_2H_3)_3O_{14} = C_{12}H_5O_{11}, 3\,C_2H_3O,$

Citronensaures Aethyloxyd

$C_{24}H_{20}O_{14} = C_{12}H_5(C_4H_5)_3O_{14} = C_{12}H_5O_{11}, 3\,C_4H_5O.$

§ 644. Methyl-Citronensäure, Citro-monomethylsäure[1]), $C_{14}H_{10}O_{14}$ bildet sich bei der Darstellung des citronensauren Methyloxydes vermittelst Salzsäure und einer weingeistigen Lösung von Citronensäure.

Das Kalksalz ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Die Dimethyl-Citronensäure, Citro-bimethylsäure, wird gleichfalls bei der Darstellung des citronensauren Methyloxydes erhalten.

Das Kalksalz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Citronensaures Methyloxyd[2]), $C_{18}H_{14}O_{14} = C_{12}H_5(C_2H_3)_3O_{14}$. Wenn man Citronensäure in der Wärme in Holzgeist auflöst, durch die Lösung einen Strom trocknes salzsaures Gas leitet und dann gelinde erwärmt, um den überschüssigen Holzgeist und das Methylchlorür zu entfernen, so sieht man bei einer Temperatur von 90° eine gelblich gefärbte Flüssigkeit übergehen, aus der sich nach 24 Stunden prismatische Krystalle absetzen, die zuweilen 3—4 Centimeter lang und oft sternförmig gruppirt sind. Diese Krystalle sind citronensaures Methyloxyd.

§ 645. Citronensaures Aethyloxyd[3]) oder Citronensäureäther, $C_{24}H_{20}O_{14} = C_{12}H_5(C_4H_5)_3O_{14}$. Nach Malaguti wendet

---

1) Demondésir (1851), Compt. rend. XXXIII. p. 227; Ann. der Chem. und Pharm. LXXX. p. 301; Journ. für prakt. Chem. LIV. p. 56; Pharm. Centralbl. 1851 p. 785; Liebig u. Kopp's Jahresber. 1851 p. 514.

2) Saint Evre (1845), Compt. rend. XXI. p. 144; Journ. für prakt. Chem. XXXVII. p. 437.

3) Thénard, Mém. de la Societ. d'Arcueil II. p. 12; Malaguti, Ann. de Chim. et de Phys. LXIII. p. 197; Lieb. Annal. XXI. p. 267; Journ. für prakt. Chem. XI. p. 279; Dumas, Compt. rend. VIII. p. 528; Marchand, Journ. für prakt. Chem. XX. p. 318; Heldt, Ann. der Chem. u. Pharm. XLVII. p. 157; Demondésir, a. a. O.

man zur Darstellung des Citronensäureäthers folgende Verhältnisse an: 90 Th. krystallisirte Citronensäure, 110 Th. Alkohol von 0,814 und 50 Th. concentrirte Schwefelsäure. Man bringt die gepulverte Citronensäure und den Alkohol in eine Tubulatretorte, und giesst sodann die Schwefelsäure in kleinen Antheilen hinzu. Man erhitzt nach und nach bis zum Sieden und hört auf, sobald gewöhnlicher Aether in reichlicher Menge überzudestilliren beginnt, was stattfindet, sobald man ungefähr ein Drittheil des Volumens des angewendeten Alkohols destillirt hat. Man entfernt den Rückstand aus der Retorte und setzt das doppelte Volumen destillirtes Wasser hinzu; der Citronensäureäther scheidet sich alsdann am Boden des Gefässes als ölige Substanz ab, die wiederholt mit warmem, sodann mit alkalischem Wasser gewaschen, und endlich in Alkohol aufgelöst wird. Die alkoholische Lösung wird zur Entfärbung mit Thierkohle digerirt, im Wasserbade verdampft und endlich im leeren Raume vollständig getrocknet. Bei Anwendung von 250 Gr. Citronensäure braucht man bis zur Beendigung des Versuches ungefähr eine Stunde; das Product beträgt ungefähr 15 Gr.

Nach Marchand erhält man Aconit- und Citronensäureäther, wenn man das Gemenge von Schwefelsäure, Citronensäure und Alkohol bis zu der Temperatur erhitzt, bei welcher der Citronensäureäther zerstört wird.

Eine vortheilhaftere Darstellungsmethode als die angegebene ist nach Demondésir folgende: Die weingeistige Citronensäurelösung wird mit salzsaurem Gas gesättigt, die saure Flüssigkeit mit einem kohlensauren Salz gesättigt und wiederholt mit Aether geschüttelt. Letzterer nimmt den Citronensäureäther auf und hinterlässt ihn beim Verdunsten als Rückstand. 250 Gr. Citronensäure geben nach dieser Methode 200 Gr. Citronensäureäther, während bei Anwendung von Schwefelsäure der Aether aus dem Gemenge nur 75 Gr. citronensaures Aethyloxyd auszieht.

Der Citronensäureäther bildet eine ölartige, gelbliche, durchsichtige Flüssigkeit von bitterem, sehr unangenehmem Geschmack, deren Geruch an Olivenöl erinnert. Ihr spec. Gew. = 1,142 bei 21°. Dieser Aether lässt sich nicht unzersetzt destilliren, er färbt sich bei 270° und siedet bei 280°, wobei er sich zersetzt. Er ist leicht löslich in Alkohol und Aether, etwas löslich in Wasser; die

wässrige Lösung wird schnell sauer. Durch Alkalien wird er in citronensaures Alkali und in Alkohol verwandelt.

Durch Salpetersäure wird er lebhaft angegriffen und ausser in andere Producte in Oxalsäure verwandelt. Chlor wirkt bei 115° nicht merklich auf Citronensäureäther ein.

Es ist wahrscheinlich, dass der Citronensäureäther sich in der Wärme in Aconit- und Citraconsäureäther zersetzt.

Eine weingeistige Ammoniaklösung verwandelt den Citronensäureäther in Citramid; ausser diesem Körper erhält man noch mehrere intermediäre Verbindungen, die noch nicht isolirt dargestellt worden sind.

Gechlorte und gebromte Derivate der Citronensäure und der citronensauren Salze.

§ 646. Gechlorte Derivate. Chlorgas wird von einer concentrirten Citronensäurelösung nur sehr langsam absorbirt; unter Einwirkung des directen Sonnenlichtes geht die Einwirkung etwas schneller vor sich. Nach den Versuchen von Plantamour [1]) entwickelt sich keine Kohlensäure, es scheidet sich aber nach und nach ein ölartiger schwerer Körper ab, der sich am Boden des Gefässes ansammelt. Diese Reaction ist jedoch so langsam, dass man ein sehr grosses Gefäss anwenden muss, in welches man eine Schicht der Citronensäurelösung von einigen Linien Höhe bringt, es mit Chlor anfüllt und sodann dem Sonnenlichte aussetzt.

Das ölige Product erscheint nach der Rectification farblos, von süsslichem, aber brennendem Geschmacke, und eigenthümlichem, ausserordentlich reizendem Geruch. Sein spec. Gew. ist 1,75 bei 10°. Es wird bei 0° nicht fest, und siedet zwischen 200 und 201°. Es röthet Lakmus nicht sogleich, sondern erst nach einigen Augenblicken; es erzeugt auf Papier einen Fettfleck, der mit der Zeit verschwindet.

Plantamour giebt diesem Oel die Formel $C_8 Cl_8 O_3$; die Analysen, auf welche diese Formel sich gründet, sind nicht veröffentlicht worden. Nach dem Schütteln mit kaltem Wasser und Wieder-

---

1) Plantamour, Berzelius' Jahresbericht, Jahrgang VII. (französ. Ausgabe) p. 243.

abkühlen bis auf + 6°, erstarrt das Oel zu Krystallen ($C_8 Cl_8 O_3$ + 3 H O), welche bei 15° schmelzen und bei dieser Temperatur alles Wasser abgeben. Die Flüchtigkeit des Oeles macht die Formel Plantamour's nicht sehr wahrscheinlich [1]). Das Oel wird durch eine weingeistige Kalilösung angegriffen und in ein Kalisalz $C_8 Cl_4 O_6$, 2 K O verwandelt.

§ 647. Wenn man einen Strom Chlorgas durch eine concentrirte Lösung von citronensaurem Natron leitet, so erhält man andere Producte als mit der Citronensäure. Die Reaction geht jedoch selbst im Sonnenlichte nur langsam vor sich. Die Flüssigkeit wird in Folge der Bildung eines ölähnlichen Körpers, der sich nach und nach in Tröpfchen am Boden der Flüssigkeit ansammelt, milchig. Aus der Flüssigkeit setzt sich zweifach citronensaures Natron in sternförmig gruppirten Nadeln ab.

Der zuerst gebildete ölartige Körper riecht süsslich ätherartig und dem Chloroform ähnlich; dieser Geruch verschwindet aber bald und macht einem ausserordentlich scharfen und reizenden Platz. Die Einwirkung des Chlors nimmt übrigens immer mehr und mehr ab.

Das ölige Product ist ein Gemenge mehrerer Körper. Wenn man es nach dem Waschen mit Wasser destillirt, so siedet es gegen 60 und 66° und giebt Chloroform; das Sieden hört auf und beginnt erst wieder zwischen 188 und 190°, bei welcher Temperatur ein anderes Oel übergeht; sodann steigert sich die Temperatur abermals, und es geht bei 200° ein dritter ölartiger Körper über, während in der Retorte nur ein geringer brauner Rückstand bleibt.

Das rectificirte intermediäre Product hat folgende Eigenschaften: Es ist ein flüchtiges, sehr bewegliches und farbloses Oel, dessen Geruch im höchsten Grade zu Thränen reizt und in den Augen einen unerträglichen Schmerz verursacht; der Geschmack ist brennend; das spec. Gew. = 1,66 bei 15,5°. Es siedet constant bei 190°. Frisch destillirt, verbreitet es Dämpfe von Salzsäure. Es verbindet sich nicht mit Wasser.

Plantamour giebt diesem Oel die Formel $C_{10} Cl_8 O_4$.

Eine weingeistige Kalilösung verwandelt sich in Chlorkalium und in ein gechlortes Kalisalz, $C_8 Cl_4 O_6$, 2 K O; letzteres erscheint

---

1) Laurent (Compt. rend. XXVI. p. 36) ist der Ansicht, dass die wirkliche Formel des Oeles $C_{10} Cl_{10} O_4$ sei.

in atlasglänzenden, in Wasser leicht löslichen Schuppen. Das nämliche Salz bildet sich, wenn man das bei der Einwirkung von Chlor auf Citronensäure entstehende Oel (§ 646) mit einer weingeistigen Kalilösung behandelt. Das Silbersalz, das man durch doppelte Zersetzung mittelst des Kalisalzes darstellt, ist sehr unbeständig und wird selbst in der Kälte reducirt.

Plantamour giebt der in diesen beiden Salzen enthaltenen Säure den Namen Bichloroxalsäure; es ist hervorzuheben, dass diese Säure die Zusammensetzung einer übergechlorten Bernsteinsäure hat.

Die Flüssigkeit, aus welcher sich nach dem Behandeln des citronensauren Natrons mit Chlor das gechlorte Oel abgesetzt hat, enthält noch andere Producte. Wenn man sie durch Destillation concentrirt, so geht eine saure Flüssigkeit und etwas Oel über. Man unterbricht die Destillation, sobald das Product nicht mehr sauer ist; durch Sättigen mit kohlensaurem Natron erhält man zuerst Chlornatrium, und sodann das Natronsalz einer organischen Säure. Letzteres giebt beim Zersetzen mit salpetersaurem Silberoxyd ein Salz, $C_8 H_4 O_6$, 2 Ag O, das mit dem bernsteinsauren Silberoxyd isomer ist. Plantamour nennt diese Säure Elaïloxalsäure; sie ist wesentlich von der Bernsteinsäure verschieden.

Es wäre von Interesse, das Studium dieser Producte wieder aufzunehmen.

§ 648. Gebromte Derivate[1]). Die Einwirkung des Broms auf die citronensauren Salze ist ganz verschieden von der des Chlors. Wenn man zu einer concentrirten Lösung von citronensaurem Kali Brom in kleinen Antheilen setzt, so verschwindet letzteres und die Flüssigkeit erhitzt sich, während zugleich lebhafte Kohlensäureentwickelung stattfindet. Fährt man mit dem Zusetzen des Broms fort, bis das Aufbrausen aufgehört und die Flüssigkeit eine bleibende rothe Farbe angenommen hat, und nimmt man alsdann durch vorsichtiges Hinzufügen einer verdünnten Kalilösung den Ueberschuss an Brom hinweg, so schlägt sich eine ölartige, sehr schwere, farblose Flüssigkeit nieder, die ein Gemenge von drei verschiedenen

---

1) Cahours (1847), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XIX. p. 488; Journ. für prakt. Chem. XLI. p. 62; im Auszuge Annal. der Chem. u. Pharm. LXIV. p. 350; Liebig u. Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 501.

Körpern ist; der flüchtigste Theil dieses Oeles besteht aus Bromoform (vergl. Bd. I. p. 679); der minder flüchtige ist fest, krystallisirbar und ist von Cahours Bromoxaform genannt worden; die dritte Substanz bildet sich nur in sehr kleiner Menge und hat nicht isolirt werden können. Das Bromoxaform enthält

$$C_6\,H\,Br_5\,O_4.$$

Es ist unlöslich in Wasser, in der Wärme löslich in Alkohol, aus welchem es sich beim Erkalten in blendend weissen seidenglänzenden Nadeln, oder beim freiwilligen Verdunsten in farblosen breiten Tafeln absetzt, die zwischen 74 und 75° schmelzen. Diese Krystalle zersetzen sich zum Theil bei der Destillation unter Freiwerden von Brom; durch concentrirte Kalilösung werden sie in der Wärme in Bromkalium, oxalsaures Kali und Bromoform verwandelt:

$$\underbrace{C_6\,H\,Br_5\,O_4}_{\text{Bromoxaform.}} + 4\,HO = 2\,HBr + \underbrace{C_4\,H_2\,O_8}_{\text{Oxalsäure.}} + \underbrace{C_2\,H\,Br_3}_{\text{Bromoform.}}$$

Citronensaures Natron und citronensaurer Baryt verhalten sich ganz und gar wie das citronensaure Kali, sie liefern gleichfalls Bromoform und die krystallisirte Substanz. Das citronensaure Ammoniak weicht dagegen in seinem Verhalten gänzlich ab; zwar findet Kohlensäureentwickelung statt, doch schlägt sich keine Spur der ölartigen Substanz nieder.

Amide der Citronensäure.

§ 649. Da die Citronensäure eine dreibasische Säure ist, so giebt es jedenfalls Amide, welche einer jeden Art der Ammoniaksalze der Citronensäure entsprechen:

Citramid	$C_{12}\,H_{11}\,N_3\,O_8 = C_{12}\,H_5\,(N\,H_4)_3\,O_{14} - 6\,HO,$
Citrobiaminsäure	$C_{12}\,H_{10}\,N_2\,O_{10} = C_{12}\,H_6\,(N\,H_4)_2\,O_{14} - 4\,HO,$
Citrimid	$C_{12}\,H_8\,N_2\,O_8 = C_{12}\,H_6\,(N\,H_4)_2\,O_{14} - 6\,HO,$
Citraminsäure	$C_{12}\,H_7\,N\,O_{10} = C_{12}\,H_7\,(N\,H_4)\,O_{14} - 4\,HO.$

Von diesen vier Amiden ist aber erst das Citramid[1]) isolirt dargestellt worden; wohl aber kennt man die entsprechenden Phenyl-Amide (Anilide)[2]):

---

1) Demondésir (1851) a. a. O.

2) Pebal (1852), Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXII. p. 78; Pharm. Centralbl. 1852 p. 454; Liebig u. Kopp's Jahresber. 1852 p. 469.

Phenyl-Citramid	$C_{12}H_8(C_{12}H_5)_3N_3O_8$	$= C_{48}H_{23}N_3O_8$,
Phenyl-Citrobiaminsäure oder Citrobianilsäure	$C_{12}H_8(C_{12}H_5)_2N_2O_{10}$	$= C_{36}H_{18}N_2O_{10}$,
Phenyl-Citrimid- oder Citrobianil	$C_{12}H_6(C_{12}H_5)_2N_2O_8$	$= C_{36}H_{16}N_2O_8$,
Phenyl-Citraminsäure od. Citranilsäure	$C_{12}H_6(C_{12}H_5)\ N\ O_{10}$	$= C_{24}H_{11}N\ O_{10}$.

§ 650. Citramid, $C_{12}H_{11}N_3O_8$. Eine wenig lösliche, krystallisirbare Verbindung, die man durch die Einwirkung einer weingeistigen Ammoniaklösung auf citronensaures Methyl- oder Aethyloxyd erhält.

Phenyl-Citramid oder Citranilid, $C_{48}H_{23}N_3O_8$. Zur Darstellung dieses Körpers löst man das in siedendem Wasser unlösliche Pulver, das man durch die Einwirkung der Wärme auf ein Gemenge von Anilin und Citronensäure (siehe *citronensaures Anilin*) erhält, in starkem Alkohol und entfärbt die Lösung durch Thierkohle. Aus dieser Lösung setzen sich zwei Arten von Krystallen ab: sechsseitige Tafeln und dünne Prismen; diese bestehen zum grössten Theile aus Citranilid.

Dieser Körper enthält die Elemente des dreibasisch citronensauren Anilins, *minus* 6 At. Wasser:

$$\underbrace{C_{12}H_8O_{14}}_{\text{Citronensäure.}} + 3\ \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} = \underbrace{C_{48}H_{23}N_3O_8}_{\text{Citranilid.}} - 6\ HO.$$

Das Citranilid ist wenig löslich oder unlöslich in Wasser, und nicht sehr löslich in siedendem Alkohol, aus welchem es sich beim freiwilligen Verdunsten in flachen, oft sehr feinen, gewöhnlich concentrisch gruppirten, der Länge nach gestreiften, perlmutterglänzenden Prismen absetzt. Die Lösung ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben.

Es wird in der Siedehitze weder von Kali, noch Ammoniak angegriffen; durch diese Agentien kann es deshalb von den aus Citrobianil bestehenden, hexagonalen Tafeln, mit denen es gemengt ist, befreit werden.

§ 651. Citrobiaminsäure, $C_{12}H_{10}N_2O_{10}$. Sie ist noch nicht dargestellt worden.

Phenyl-Citrobiaminsäure oder Citrobianilsäure, $C_{36}H_{18}N_2O_{10}$. Diese Säure bildet sich stets als Ammoniaksalz, wenn man

Citrobianil mit Ammoniak kocht. Salzsäure fällt aus dieser Lösung Citrobianilsäure als käsigen Niederschlag, der aus Alkohol in concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirt. Diese Säure ist leicht löslich in Alkohol und wenig löslich in Wasser. Sie schmilzt bei circa 153°, giebt Wasser ab und verwandelt sich von Neuem in Citrobianil.

Die Citrobianilsäure enthält die Elemente des zweibasisch citronensauren Anilins *minus* 4 At. Wasser:

$$\underbrace{C_{12}H_8O_{14}}_{\text{Citronensäure.}} + 2\,\underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} = \underbrace{C_{36}H_{18}N_2O_{10}}_{\text{Citrobianilsäure.}} + 4\,HO.$$

Das Barytsalz, $C_{36}H_{17}BaN_2O_{10}$ ist ein weisser, amorpher Niederschlag, den man durch Mischen einer Lösung von Chlorbaryum mit einer wässrigen Lösung der mit Ammoniak neutralisirten Säure erhält.

Das Silbersalz, $C_{36}H_{17}AgN_2O_{10}$ ist ebenfalls ein weisser Niederschlag.

Das Anilinsalz, $C_{36}H_{18}N_2O_{10}, C_{12}H_7N$ krystallisirt in farblosen Schuppen, wenn man Citrobianilsäure mit wasserhaltigem Anilin digerirt.

§ 652. Citrimid, $C_{12}H_8N_2O_8$. Ist noch nicht dargestellt worden.

Phenyl-Citrimid oder Citrobianil, $C_{36}H_{16}N_2O_8$. Die sechsseitigen Tafeln, mit welchen das rohe Citranilid (Seite 121) gemengt ist, bestehen aus Citrobianil, d. i. zweibasisch citronensaurem Anilin *minus* 6 At. Wasser:

$$\underbrace{C_{12}H_8O_{14}}_{\text{Citronensäure.}} + 2\,\underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} = \underbrace{C_{36}H_{16}N_2O_8}_{\text{Citrobianil.}} + 6\,HO.$$

Es ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol; die Lösung röthet Lakmus nicht. Durch siedendes Ammoniak wird es in Citrobianilsäure verwandelt.

§ 653. Citraminsäure, $C_{12}H_7NO_{10}$. Diese Säure ist noch nicht dargestellt worden.

Phenyl-Citraminsäure oder Citranilsäure, $C_{24}H_{11}NO_{10}$. Wenn man einbasisch citronensaures Anilin bei 140—150° so lange schmilzt, als sich noch Wasser entwickelt, so erstarrt der Rückstand, zum Theil noch während des Erhitzens zu einer Krystallmasse. Diese

löst sich leicht in Wasser, wenn man sorgfältig die Anwendung von überschüssigem Anilin vermied, und setzt sich beim freiwilligen Verdunsten entweder in Krystallkörnern, oder aus warzenförmigen Krusten, die aus kleinen Prismen bestehen, ab. Man behandelt die Lösung mit Thierkohle und reinigt das Product durch Umkrystallisiren. Alkohol löst die Krystalle leicht auf. Ihre Lösung röthet Lakmus.

Die Citranilsäure enthält die Elemente von 1 At. einbasisch citronensaurem Anilin, *minus* 4 At. Wasser:

$$\underbrace{C_{12}H_8O_{14}}_{\text{Citronensäure.}} + \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} = \underbrace{C_{24}H_{11}NO_{10}}_{\text{Citranilsäure.}} + 4\,HO.$$

Das Silbersalz, $C_{24}H_{10}AgNO_{10}$ wird erhalten, indem man eine weingeistige Lösung der Säure mit Ammoniak sättigt und die Flüssigkeit mit einer wässrigen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mischt; es bildet sich ein weisser Niederschlag, und aus der filtrirten Flüssigkeit setzen sich Krystallkügelchen von der angegebenen Zusammensetzung ab.

Wenn man die wässrige Lösung der Citranilsäure mit Ammoniak sättigt und die Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd fällt, so bildet sich ein weisser, käsiger Niederschlag eines *basischen Silbersalzes*, $C_{24}H_{10}AgNO_{10}$, AgO, HO.

Das Anilinsalz, $C_{24}H_{11}NO_{10}$, $C_{12}H_7N$ wird durch Sättigen der Säure mit Anilin erhalten. Es bildet kugelförmige Drusen, die von Alkohol sehr leicht aufgenommen werden.

Aconitsäure.

Synon.: Equisetsäure, Citridinsäure.

Zusammensetzung: $C_{12}H_6O_{12} = C_{12}H_3O_9$, $3\,HO$.

§ 654. Diese Säure wurde von Peschier[1]) in Gestalt von Kalksalz in dem Safte von *Aconitum Napellus* und anderen Aconitarten

1) Peschier (1820), Trommsdorff's N. Journ. V. p. 1, 93; VIII. p. 1, 266; Braconnot, Ann. de Chim. et de Phys. XXXIX. p. 10; Buchner, Repertor. für d. Pharm. LXIII. p. 145; Dahlström, Journ. für prakt. Chem. XIV. p. 355; Crasso, Ann. der Chem. und Pharm. XXXIV. p. 56; Journ. für prakt. Chem XX. p. 322; Baup, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXX. 312; Ann. der Chem. und

gefunden. Der aconitsaure Kalk setzt sich aus dem wässrigen Extract dieser Pflanzen in Gestalt weisser und reichlicher Körner ab.

Dieselbe Säure findet sich in einigen Schachtelhalmen (*Equisetum fluviatile*, *limosum etc.*), weshalb ihr von Braconnot der Name Equisetsäure gegeben worden ist. Letztere wurde anfangs mit der isomeren Fumar- oder Paramaleïnsäure verwechselt, ihre wahre Natur, d. h. ihre Identität mit der Aconitsäure aber erst durch Baup ermittelt.

Dahlström endlich hat zuerst die Identität der Aconitsäure mit derjenigen Säure, die sich aus der Citronensäure in der Wärme bildet, nachgewiesen.

Zur Darstellung der Aconitsäure aus Aconitum verfährt man nach Buchner auf folgende Weise: Der ausgepresste Saft dieser Pflanze wird vorsichtig im Wasserbade abgedampft; der aconitsaure Kalk scheidet sich nach einiger Zeit aus dem Extract krystallisirt aus. Er löst sich nur schwierig wieder in Wasser; man kann ihn daher durch Waschen mit kaltem Wasser und Alkohol von dem anhängenden Extracte befreien. Man löst sodann den aconitsauren Kalk in sehr verdünnter Salpetersäure, filtrirt die Flüssigkeit und fällt mit essigsaurem Bleioxyd. Das so erhaltene aconitsaure Bleioxyd wird ausgewaschen und noch feucht mit Schwefelwasserstoff zersetzt; die Aconitsäure bleibt in Wasser aufgelöst zurück. Man filtrirt die saure Flüssigkeit, dampft sie im Wasserbade bis zur Trockne ab, pulvert den getrockneten Rückstand und behandelt ihn mit Aether, welcher eine kleine Menge aconitsauren und phosphorsauren Kalk, der mit dem Bleisalz gefällt und von der freien Säure aufgelöst worden war, ungelöst zurücklässt. Der in Aether unlösliche Theil wird zu einer neuen Darstellung benutzt. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit destillirtem Wasser aufgenommen und die Lösung im leeren Raume abgedampft.

Pharm. LXXVII. p. 293; Journ. für prakt. Chem. LII. p. 52; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1850 p. 372.

Mehrere Chemiker geben der Aconitsäure die nämliche Formel wie der Maleïnsäure und Fumarsäure $C_8 H_4 O_8$; diese Formel lässt sich aber von der Formel der Citronensäure nur mit Hülfe einer ziemlich complicirten Gleichung ableiten. Die Formel $C_{12} H_6 O_{12}$ scheint mir daher vorzüglicher; zu ihrer Bestätigung bedarf es der Analyse der Aethersäuren und der Amide der Aconitsäure.

Um das Fällen des Kalksalzes bei dieser Darstellungsart zu umgehen, ist vorgeschlagen worden, den aconitsauren Kalk durch ein kohlensaures Alkali zu zersetzen, und das aconitsaure Alkali mit essigsaurem Bleioxyd zu fällen, nachdem vorher das überschüssig angewendete kohlensaure Alkali mit Essigsäure gesättigt worden ist.

Regnault verfährt zur Darstellung der Equisetsäure auf folgende Weise[1]: frische Schachtelhalmstengel, während der Blüthe gesammelt, werden zerschnitten und sodann in einem Mörser mit Wasser zerstossen. Der Saft wird daraus unter der Presse ausgepresst. Man lässt ihn eine halbe Stunde lang sieden, um die eiweissähnlichen Substanzen abzuscheiden, und filtrirt ihn darauf. Die Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Natron gesättigt und zur Abscheidung der schwefelsauren und phosphorsauren Salze mit Baryt versetzt; nachdem von Neuem filtrirt worden ist, fällt man mit essigsaurem Bleioxyd. Das so erhaltene equisetsaure Bleioxyd wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Das beste Darstellungsverfahren ist jedoch unstreitig dasjenige, das sich auf die Zersetzung der Citronensäure in der Wärme gründet. Crasso destillirt diese Säure, bis sich in der Vorlage ölähnliche Streifen zeigen, entfernt dann das Feuer und löst den Rückstand in der fünffachen Gewichtsmenge absoluten Alkohols. Man sättigt die Lösung mit salzsaurem Gas und setzt eine grosse Menge Wasser hinzu, um den entstandenen Aconitsäureäther abzuscheiden. Ausser diesem Aether erhält man die Aconitsäure durch Zersetzen desselben mit Aetzkali, Mischen des aconitsauren Kalis mit essigsaurem Bleioxyd und darauf folgendes Behandeln des aconitsauren Bleioxydes mit Schwefelwasserstoff.

Die Aconitsäure bleibt als warzige Kruste zurück, wenn man ihre ätherische Lösung langsam verdunstet. Ihre Krystallform lässt sich nicht bestimmen. Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; ihre Lösung efflorescirt beim Verdampfen.

Beim Erbitzen bräunt sie sich bei 130°, schmilzt bei 140° und siedet schon bei 160°; bei dieser Temperatur zersetzt sie sich aber vollständig und giebt eine ölige Flüssigkeit, die beim Erkalten erstarrt und identisch mit der Itaconsäure ist:

1) Regnault, Ann. de Chim. et de Phys. LXII. p. 208.

$$\underbrace{C_{12}H_6O_{12}}_{\text{Aconitsäure.}} = 2\,CO_2 + \underbrace{C_{10}H_6O_8}_{\text{Itaconsäure.}}$$

Gegen das Ende der Destillation bildet sich auch ein brenzliches Oel, und als Rückstand bleibt endlich Kohle.

Vorstehende Eigenschaften unterscheiden die Aconitsäure von den isomeren Säuren, der Fumarsäure (§ 558) und der Maleïnsäure (§ 557). In der That ist die Fumarsäure minder leicht löslich in Wasser; die Maleïnsäure giebt bestimmbare Krystalle; die Fumarsäure schmilzt schwierig und schmilzt ohne Rückstand[1]), wenn man sie bis über 200° erwärmt; die Maleïnsäure schmilzt bei 130° und verwandelt sich in Fumarsäure. Aconitsaures und fumarsaures Ammoniak werden durch Eisenchlorid gefällt, während das maleïnsaure Ammoniak dadurch nicht gefällt wird.

Die Aconitsäure geht in Bernsteinsäure über, wenn sie in Form von Kalksalz mit Käse in Gährung versetzt wird.

Metallderivate der Aconitsäure. Aconitsaure Salze.

§ 655. Die Aconitsäure ist nach der von uns angenommenen Formel eine dreibasische Säure; nach dieser Formel giebt es drei Arten von aconitsauren Salzen von folgender Zusammensetzung:

Dreibasisch neutrale aconitsaure Salze	$C_{12}H_3M_3O_{12}$ =	$C_{12}H_3O_9,\ 3MO$,
Zweibasisch saure aconitsaure Salze	$C_{12}H_4M_2O_{12}$ =	$C_{12}H_3O_9,\ \left.\begin{matrix}2MO\\ HO\end{matrix}\right\}$,
Einbasisch saure aconitsaure Salze	$C_{12}H_5MO_{12}$ =	$C_{12}H_3O_9,\ \left.\begin{matrix}MO\\ 2HO\end{matrix}\right\}$.

Die löslichen aconitsauren Salze geben mit essigsaurem Bleioxyd und salpetersaurem Silberoxyd weisse, flockige Niederschläge, die weder durch längeres Verweilen in der Flüssigkeit, noch durch Sieden krystallinisch werden; diese Eigenschaft unterscheidet die aconitsauren Salze von den fumarsauren und maleïnsauren, deren Niederschläge mit Silber- und Bleisalzen krystallinisch sind.

Die Zusammensetzung der aconitsauren Salze ist noch nicht erschöpfend untersucht worden. Einige Analysen von Bucher jun.

---

1) Sie geht dabei in wasserfreie Maleïnsäure über; vergl. § 658.

und Baup sind die einzigen Angaben, die wir über die aconitsauren Salze besitzen.

§ 656. Aconitsaures Ammoniak. Man kennt drei verschiedene Ammoniaksalze.

α) Das *neutrale dreibasische Salz;* es ist leicht löslich und nicht krystallisirbar. Man erhält es durch Sättigen der Aconitsäure mit Ammoniak.

β) Das *saure zweibasische Salz* ist vielleicht dasjenige Salz (uneigentlich das zweifach aconitsaure Ammoniak genannt), das man erhält, wenn man zu Aconitsäure, die mit Ammoniak neutralisirt worden ist, ungefähr die Hälfte vom Gewicht der angewendeten Säure, freie Aconitsäure hinzusetzt und die Flüssigkeit bei gelinder Wärme abdampft. Es setzen sich aus derselben nach einiger Zeit krystallinische Rinden ab. Dieses Salz ist in Wasser löslicher als das dreibasische Salz; beim Lösen in Wasser zersetzt es sich in dreibasisches Salz, während einbasisches ausgeschieden wird.

Das saure zweibasische Salz verwandelt sich in der Wärme nicht, wie das entsprechende zweibasisch fumar- und maleïnsaure Salz, in eine unlösliche Substanz (*Fumarimid*, § 573), welche mit Salzsäure Asparaginsäure giebt (Dessaignes).

γ) Das *saure einbasische Salz*, $C_{12}H_5(NH_4)O_{12}$. Man erhält es, indem man zu 1 Th. Aconitsäure, die mit Ammoniak neutralisirt worden ist, 2 Th. Aconitsäure setzt. Es scheidet sich gewöhnlich aus der Lösung in hemisphärischen Krystallbüscheln ab. Bei sehr langsamer Krystallisation erhält man dreieckige, durchscheinende Schuppen. Es löst sich in $6^1/_2$ Th. Wasser bei 15°, in grösserer Menge in warmem Wasser.

Aconitsaures Kali. Es giebt drei verschiedene Kalisalze.

α) Das *neutrale Salz* ist eine gummiartige, sehr hygroskopische Masse.

β) Das *saure zweibasische Salz.* Wenn man 1 Th. freie Aconitsäure zu 1 Th. Aconitsäure, die mit Kali neutralisirt worden ist, setzt, so erhält man bei den ersten Krystallisationen einbasisch aconitsaures Kali; dampft man die Mutterlauge weiter ab, so erhält man ein Salz, das zweibasisch aconitsaures Kali zu sein scheint[1]).

---

1) Nach Baup enthält dieses Salz 29,16 Proc. Kali und hat die Formel $KO, 2\,C_4HO_3, 2\,HO$; da Baup aber nicht das in diesem Salz enthaltene Wasser be-

Wenn man letzteres in Wasser auflöst, so zersetzt es sich; es scheidet sich einbasisch aconitsaures Kali als krystallinisches Pulver aus, während neutrales Salz in Lösung bleibt. Das zweibasische Salz krystallisirt in viereckigen Schuppen oder Prismen, die durchscheinend und unveränderlich an der Luft sind.

γ) Das *saure einbasische Salz*, $C_{12}H_8KO_{12}$. Man erhält es, indem man zu 1 Th. Aconitsäure, die mit Kali neutralisirt worden ist, 2 Th. freie Säure setzt. Es krystallisirt gewöhnlich in kleinen, dreieckigen Schuppen; häufig aber setzt es sich auch als weisser Krystallbrei ab. Die anfänglich durchscheinenden Krystalle dieses Salzes werden nach längerer oder kürzerer Zeit undurchsichtig, ohne dass dabei eine Gewichtsveränderung wahrzunehmen ist. Sie sind weniger löslich in Wasser, als das vorstehende Salz; sie bedürfen zur Lösung 11 Th. Wasser von 15°.

Aconitsaures Natron. α) Das *dreibasisch neutrale Salz* erscheint als hygroskopische Masse ohne Spur von Krystallisation; es lässt sich an der Luft nicht trocknen und ist in Alkohol unlöslich.

β) Das *saure zweibasische Salz* setzt sich aus einer sehr concentrirten Lösung als krystallinisches Pulver ab. Um es in glimmerartigen Blättern zu erhalten, setzt man Alkohol zu einer gesättigten, wässrigen Lösung des Salzes. Es verwittert an der Luft, und löst sich in 2 Th. Wasser von 15°.

§ 657. Aconitsaurer Baryt. Man erhält ihn nach Buchner als gallertartigen Niederschlag, wenn man zu Aconitsäure überschüssiges Barytwasser setzt. Er krystallisirt nicht, und erscheint nach dem Trocknen als amorphe Masse. Ueber Schwefelsäure getrocknet, scheint er 4 At. Krystallwasser zu enthalten, denn bei 140° verliert er 13,75 Proc.

Wenn man nach Regnault Barytwasser in eine nicht sehr concentrirte Lösung von Equisetsäure giesst, so bildet sich ein sehr geringer Niederschlag, der sich wieder auflöst, so lange die Flüssigkeit

---

stimmt hat, so ist die Genauigkeit dieser Formel nicht als hinlänglich festgestellt zu betrachten.

Dasselbe gilt von der Formel des sauren, aconitsauren Salzes, in welchem Baup $NaO, 2\,C_4HO_3, 2\,HO$ annimmt; ich betrachte dieses Salz, so lange als keine vollständigeren Analysen vorliegen, als zweibasisch aconitsaures Kali.

noch sauer ist. Sobald sie neutral geworden, ist der Niederschlag immer noch nicht reichlich zu nennen; nach Verlauf von einigen Minuten aber gesteht die Flüssigkeit vollständig zu einer weissen, zitternden, gallertartigen, dem Thonerdehydrat ähnlichen Masse, die nach dem Trocknen als aus kleinen Krystallblättchen bestehend erscheint.

Im lufttrocknen Zustande enthält dieses Salz 2 At. Krystallwasser, die es bei 150° verliert.

Aconitsaurer Kalk, $C_{12}H_3Ca_3O_{12} + 6$ Aq. Dieses Salz findet sich in grosser Menge in dem Aconitextract. Man erhält diese Verbindung künstlich, indem man aconitsaures Natron mit Chlorcalcium mischt. Wenn man eine Lösung von aconitsaurem Kalk abdampft, so erhält man eine gallertartige Masse, die nach dem völligen Trocknen dem arabischen Gummi gleicht; hat man aber vor dem Abdampfen in die Lösung einige Stückchen krystallisirtes Salz gebracht, so scheidet es sich bei fortgesetztem Abdampfen in sehr feinen Krystallen ab. Einmal krystallisirt, ist dieses Salz in Wasser fast nicht mehr löslich.

Der aconitsaure Kalk löst sich in 98—99 Th. Wasser von 15°. Bei 100° verliert das Salz nicht alles Krystallwasser; um dasselbe vollständig auszutreiben, muss man die Hitze verstärken, wodurch das Salz gelb wird.

Aconitsaure Magnesia. Ist ein leicht lösliches Salz, das sich schon fertig gebildet in dem Schachtelhalmsafte findet.

§ 658. Aconitsaures Zinkoxyd. Ein in Wasser leicht lösliches Salz.

Aconitsaures Kupferoxyd. Man erhält es in Gestalt einer bläulich grünen, wenig löslichen Masse, wenn man bei gelinder Wärme Aconitsäure mit überschüssigem Kupferoxyd behandelt und die grüne Lösung verdunstet.

Aconitsaures Eisenoxyd. Es bildet sich durch Fällen von neutralem aconitsaurem Ammoniak mit Eisenchlorid; diese Reaction unterscheidet die Aconitsäure von der Maleïnsäure, deren neutrales Ammoniaksalz durch Eisenchlorid nicht gefällt wird (Dessaignes).

Aconitsaures Manganoxydul, $C_{12}H_3Mn_3O_{12} + 12$ Aq. Dieses Salz wird direct aus Aconitsäure und kohlensaurem Manganoxydul dargestellt; es krystallisirt anfangs schwierig; nach wieder-

holtem Umkrystallisiren bildet aber das Salz kleine oktaëdrische, durchscheinende rosenrothe Krystalle, die an der Luft unveränderlich sind und sich in kaltem Wasser schwierig lösen. Wenn man diese Krystalle in siedendem Wasser auflöst, so trübt sich die Lösung, wenn man nicht vorher etwas Säure hinzugesetzt hat; wenn man das Salz in kaltem oder lauem Wasser auflöst, so erzeugt sich keine Trübung.

§ 659. Aconitsaures Bleioxyd, $C_{12} H_3 Pb_3 O_{12} +$ 3 Aq. (?). Neutrales essigsaures Bleioxyd bewirkt in einer Lösung von Aconitsäure oder aconitsauren Alkalien einen weissen, glänzenden Niederschlag, der nicht krystallinisch zu sein scheint, und sich in siedendem Wasser nur wenig löst. Beim Trocknen bei 140° verliert er 5,29 Proc. Wasser.

Aconitsaures Silberoxyd, $C_{12} H_3 Ag_3 O_{12}$. Salpetersaures Silberoxyd wird durch Aconitsäure nicht gefällt; mit den aconitsauren Alkalien bildet es aber einen weissen, amorphen Niederschlag von aconitsaurem Silberoxyd, der in Wasser nur wenig löslich ist. Beim Sieden mit Wasser wird dieser Niederschlag zum Theil zu Metall reducirt; nebenbei bildet sich ein anderes, in Wasser wenig lösliches Silbersalz, dessen Säure vermittelst Schwefelwasserstoff isolirt werden kann (Buchner). Nach Regnault bildet das equisetsaure Silberoxyd einen weissen, käsigen Niederschlag, der kein Krystallwasser enthält. In der Wärme zersetzt er sich plötzlich schon bei 148° unter geringer Explosion, und verwandelt sich in ein sehr homogenes, dunkelgraues, metallglänzendes Kohlensilber; zugleich entwickelt sich Kohlensäure in reichlicher Menge, und es bilden sich gelbliche Tröpfchen, die an einigen Stellen krystallisiren, in Wasser löslich sind und stark sauer reagiren. In trocknem Zustande erhitzt, verbrennt das aconitsaure Silberoxyd unter Aufflammen, und bildet blumenkohlähnliche Ausblühungen.

Aconitsaures Quecksilber. α) Das *Oxydulsalz* erscheint als weisser, körniger Niederschlag.

β) Das *Oxydsalz*. Es fällt nicht oder nur in kleiner Menge, wenn man eine Lösung von Quecksilberchlorid mit aconitsaurem Natron mischt. Wenn man aber in gelinder Wärme Quecksilberoxyd mit Aconitsäure bis zur Sättigung behandelt, so erhält man aconitsaures Quecksilberoxyd als weisses, unlösliches Pulver. Durch fortgesetztes Sieden mit Wasser wird es grau.

Aethylderivat der Aconitsäure. Aconitsäureäther.

§ 660. Aconitsaures Aethyloxyd oder Aconitsäureäther [1]), $C_{12}H_3(C_4H_4)_3O_{12} = C_{24}H_{18}O_{12}$. Man stellt diese Verbindung dar, indem man Aconitsäure in der fünffachen Menge absolutem Alkohol auflöst und die Lösung mit salzsaurem Gase sättigt; auf Zusatz von Wasser scheidet sich der Aether als ölige Flüssigkeit ab.

Man erhält ferner diesen Aether, indem man ein Gemenge von Alkohol, Citronensäure und Schwefelsäure destillirt und die Producte mehrere Male cohobirt. Auf Zusatz von Wasser zu dem Rückstande scheidet sich der Aether wie oben aus (Marchand).

Der Aconitsäureäther bildet eine farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruche und sehr bitterem Geschmacke; sein spec. Gewicht = 1,074 bei 14°. Er siedet bei 236° und zersetzt sich dabei zum Theil. Er entwickelt während des Zersetzens weisse Nebel, und hinterlässt einen schwarzen, fett anzufühlenden Rückstand, während nur ein kleiner Theil des Aethers unverändert überdestillirt.

Wenn man Chlorgas durch den Aether leitet, so bildet sich eine pechähnliche Masse [2]).

Wasserfreie Brenzcitronensäure.

Syn.: Wasserfreie Citraconsäure.

Zusammensetzung: $C_{10}H_4O_6$.

§ 661. Diese wasserfreie Säure [3]) bildet zum grössten Theile das ölige Product, das bei der trocknen Destillation der Citronensäure übergeht. Erhitzt man dieses Product in einem Destillirapparate bis zum Sieden, so erhält man in der Vorlage zwei Flüssigkeiten von verschiedenem specifischen Gewichte; die obere Schicht ist Wasser, die schwerere Schicht ist wasserfreie Brenzcitronensäure; sie

1) Crasso a. a. O.; Marchand, Journ. für prakt. Chem. XX. p. 319.

2) Malaguti, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XVI. p. 84.

3) Robiquet (1837), Ann. de Chim. et de Phys. LXV. p. 78; Crasso, Ann. der Chem. und Pharm. XXXIV. p. 68.

ist ölartig und erstarrt nicht. Man reinigt sie durch nochmaliges Destilliren.

Dieselbe Säure erhält man, wenn man Itaconsäure bis zum Sieden erhitzt.

Sie bildet eine sehr bewegliche, farb- und geruchlose Flüssigkeit; ihre Dichte ist 1,247 bei + 14°. Sie zieht Feuchtigkeit aus der Luft an; wenn man sie mit Wasser schüttelt, so löst sie sich mit der Zeit darin áuf und verwandelt sich in Citraconsäure. Sie verflüchtigt sich schon mit den Wasserdämpfen, gelangt jedoch erst bei 212° ins Sieden.

Sie absorbirt begierig trocknes Ammoniakgas unter Freiwerden von Wärme; das Product bildet eine glasige, leicht zerfliessliche Masse und enthält gleiche Atome Ammoniak und wasserfreie Citraconsäure; vielleicht ist sie Citraconaminsäure. Wenn man die wässrige Lösung dieses Productes abdampft, so erhält man in der That saures citraconsaures Ammoniak.

Sie verbindet sich ebenfalls mit dem Anilin zu Citraconanil (Phenyl-Citraconimid, § 678).

Die Brenzcitronensäure ist isomer mit der Brenzschleimsäure.

Brenzcitronensäuren.

Zusammensetzung: $C_{10} H_6 O_8 = C_{10} H_4 O_6, 2 HO$.

§ 662. Unter dem Namen Brenzcitronensäuren vereinigen sich mehrere Säuren von gleicher Zusammensetzung, die sich aber von einander durch ihre Form und ihre Löslichkeit unterscheiden. Diese isomeren Säuren sind die Itaconsäure, ein Product der trocknen Destillation der Citronensäure; die Citraconsäure, welche sich durch Vereinigung der Brenzcitronensäure oder wasserfreien Citraconsäure mit Wasser bildet; die Mesaconsäure, die durch Andersgruppirung der Moleküle der Citraconsäure bei der Einwirkung von Salpetersäure entsteht, und endlich die Lipinsäure, eine Säure, die sich unter den Producten der Einwirkung der Salpetersäure auf gewisse Fettsubstanzen findet.

§ 663. Itaconsäure[1]), $C_{10} H_6 O_8$. Die beste Darstellungs-

---

1) Baup (1836), Ann. de Chim. et de Phys. LXI. p. 182; Ann. der Chem. und Pharm. XIX. p. 29; Journ. für prakt. Chem. VIII. p. 418; Crasso, Ann.

methode besteht nach Crasso darin, Citronensäure über einer Weingeistlampe aus einer Retorte zu destilliren, bis gelbliche Dämpfe sich bilden; es geht dabei eine ölartige Flüssigkeit über, und wenn sorgfältig der Boden der Retorte vor der directen Einwirkung der Flamme bewahrt wird, ferner die Wände nicht zu stark erhitzt werden, so erhält man beträchtliche Mengen. Das Destillat erstarrt beim Erkalten; man presst die Krystalle zwischen Fliesspapier auf einer bis auf 100° erhitzten Platte, man befreit sie von den letzten Spuren ölartiger Substanzen, indem man sie von Neuem zwischen Fliesspapier presst, das mit absolutem Alkohol befeuchtet ist, löst sie darauf in der sechsfachen Gewichtsmenge Wasser und dampft sie zur Krystallisation ab.

Nach Baup bestehen die aus der wässrigen Lösung des Productes der trocknen Destillation der Citronensäure sich zuerst abscheidenden Krystalle aus Citraconsäure; aus diesem Grunde soll man nach diesem Chemiker die erste Krystallisation bei Seite stellen und das Abdampfen fortsetzen, bis die Flüssigkeit kleine Nadeln absetzt. Von diesem Zeitpunkte an erhält man nur Itaconsäure; wegen der grossen Verschiedenheit der Löslichkeit beider Säuren ist es leicht, durch wiederholtes Lösen und Umkrystallisiren die Citraconsäure von der Itaconsäure zu trennen [1]).

Die Itaconsäure ist geruchlos und von saurem Geschmack. Aus Wasser krystallisirt, erscheint sie gewöhnlich in rhombischen Oktaëdern; die Grundform ist ein gerades, rhombisches Prisma. Die Krystalle der Itaconsäure sind nach zwei verschiedenen Richtungen hin leicht spaltbar.

Sie löst sich in 17 Th. Wasser von 10°, und in 12 Th. von 20°; die Auflöslichkeit nimmt mit der Temperatur zu; demnach krystallisirt sie beim Erkalten einer warm bereiteten Lösung in reichlicher Menge. Bei 15° löst sie sich in 4 Th. Alkohol von 88 %. Sie ist auch löslich in Aether.

---

der Chem. und Pharm. XXXIV. p. 61; Journ. für prakt. Chem. XX. p. 322—339; Gottlieb, Ann. der Chem. und Pharm. LXXVII. p. 265; Pharm. Centralbl. 1851 p. 353; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1851 p. 398.

1) Es ist hier ein Widerspruch in den Angaben von Baup und Crasso bezüglich der Löslichkeit der Citraconsäure und der Itaconsäure, denn nach letzterem Chemiker ist die Itaconsäure die schwerer lösliche.

Wenn man Itaconsäure bis zum Sieden erhitzt, so geht wasserfreie Citraconsäure über.

Itaconsäure fällt neutrales und basisches, essigsaures Bleioxyd, und ertheilt den Eisenoxydsalzen eine röthliche Färbung.

Beim Behandeln mit Salpetersäure bildet sie keine Mesaconsäure.

§ 664. Citraconsäure[1]), Pyrocitronensäure, Citribinsäure, $C_{10}H_6O_8$. Zur Darstellung der Citraconsäure wendet man nach Crasso das ölartige Product an, das man bei der trocknen Destillation der Citronensäure erhält, und welches zum grössten Theile aus wasserfreier Citraconsäure besteht. Wenn man dieses Product von Neuem in einem Destillirapparate erhitzt, so gehen zwei Flüssigkeitsschichten über; die obere ist Wasser, die untere wasserfreie Citraconsäure. Letztere zieht schnell Feuchtigkeit an; in unvollkommen verschlossenen Gefässen der Luft ausgesetzt, erstarrt sie anfänglich zu einer krystallinischen Masse, die endlich gänzlich flüssig wird. Um die Krystalle rein zu erhalten, presst man sie zwischen Fliesspapier und trocknet sie bei einer Temperatur, welche 50° nicht sehr überschreitet.

Die Citraconsäure bildet sich auch bei der trocknen Destillation der Milchsäure (vergl. § 453, Bd. I. p. 765).

Die Citraconsäure erscheint in vierseitigen Prismen, die sich in 8 Th. Wasser von 10°, leicht in Alkohol und Aether lösen. Sie schmelzen bei 80°; wenn man die geschmolzene Masse längere Zeit auf 100° erhält, so geht sie in Itaconsäure über (Robiquet, Gottlieb). Diese Umwandelung gelingt nur mit kleinen Mengen Substanz. Wenn man Citraconsäure destillirt, so geht zuerst Wasser und sodann wasserfreie Citraconsäure über.

Die Citraconsäure ist geruchlos, von saurem und zugleich bitterem Geschmack; sie röthet Lakmus.

Wenn man Citraconsäure mit concentrirter Salpetersäure be-

---

1) Lassaigne (1822), Ann. de Chim. et de Phys. XXI. p. 100; Dumas, ibid. LII. p. 295; Robiquet, ibid. LXV. p. 78; Ann. der Chem. und Pharm. XXV. p. 138; Liebig, ibid. XXVI. p. 119 und 152; Crasso, ibid. XXXIV. p. 68; Engelhardt, ibid. LXX. p. 246; Gottlieb, ibid. LXXVII. p. 265; Baup, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXIII. p. 192; Ann. der Chem. u. Pharm. LXXVII. p. 293; Journ. für prakt. Chem. LII. p. 52; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1850 p. 372.

handelt, so findet eine sehr lebhafte Einwirkung statt, die zuweilen mit so heftiger Gasentwickelung begleitet ist, dass Explosion stattfindet. Es erzeugt sich dabei neben anderen Producten eine ölartige Substanz, welche beim Erkalten zu einer gelben krystallisirten Masse erstarrt. Durch Alkohol zerfällt dieselbe in zwei Körper von verschiedener Löslichkeit (Eulyt und Dyslyt, Baup), die als Nitroproducte eine gründlichere Untersuchung verdienten.

Die Wirkung ist eine weit ruhigere, wenn man die Citraconsäure mit verdünnter Salpetersäure erhitzt: es bildet sich in diesem Falle eine isomere Säure, die Mesaconsäure, eine noch nicht untersuchte stickstoffhaltige Substanz und Oxalsäure.

Beim Erhitzen von Citraconsäure mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt sich sogleich Kohlenoxydgas; erst gegen das Ende schwärzt sich die Masse und entwickelt schweflige Säure.

Das Product der Reaction giebt, nachdem es mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt worden ist, ein sauer reagirendes Salz von zusammenziehendem ekelerregendem Geschmack; aus der Lösung dieses Salzes setzt sich beim Abdampfen ein krystallinisches Pulver ab, das unlöslich in Alkohol, leicht löslich aber in Salpetersäure ist.

§ 665. Mesaconsäure [1]), Citracantsäure $C_{10} H_6 O_8$. Man erhitzt eine verdünnte Lösung von Citraconsäure mit etwa dem sechsten Theil Salpetersäure 1/4 — 1/2 Stunde lang bei einer der Siedehitze nahe liegenden Temperatur. Es tritt ruhige Zersetzung unter langsamer Gasentwickelung ein. Aus der Flüssigkeit setzen sich beim Erkalten porcellanähnliche Krystallmassen ab; beim Abdampfen der Mutterlaugen erhält man noch grössere Mengen. Das Product wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser und durch Kochen mit Thierkohle von einer gelben Nitroverbindung befreit, welche der Mesaconsäure hartnäckig anhängt und sie gelb färbt.

Die reine Säure bildet feine, schwach glänzende Krystallnadeln,

---

1) Gottlieb (1851), Ann. der Chem. und Pharm. LXXVII. p. 267; Pharm. Centralbl. 1851 p. 383; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1851 p. 401; Pebal, Ann. der Chem. und Pharm. LXXVIII. p. 129; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1851 p. 402; Baup, Ann. de Chim. et de Phys. XXXIII. p. 192; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXI. p. 96; Journ. für prakt. Chem. LV. p. 34; Pharm. Centralbl. 1852 p. 49; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1851 p. 404.

die sich schwer in kaltem Wasser, leicht in siedendem auflösen; die wässrige Lösung hat grosse Neigung zu effloresciren. 1 Th. Säure löst sich in 38 Th. Wasser von 14° und in 29 Th. Wasser von 22°.

In Alkohol und Aether ist diese Säure ebenfalls löslich; 2,6 Th. Alkohol von 88 % lösen bei 22° 1 Th. Säure.

Sie schmilzt bei 208° zu einer klaren Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer Krystallmasse erstarrt; sie sublimirt unverändert.

Ihre Lösung röthet Lakmus und zersetzt kohlensaure Salze unter Aufbrausen.

Sie fällt basisch essigsaures Bleioxyd und salpetersaures Quecksilberoxydul weiss. Mit neutralem, essigsaurem Bleioxyd giebt sie nach einigen Augenblicken einen krystallinischen Niederschlag.

§ 666. Lipinsäure[1], $C_{10}H_6O_8 + 2$ Aq. Die sauren Mutterlaugen, die von der Einwirkung der Salpetersäure auf Oelsäure, Stearinsäure und Margarinsäure zurückbleiben, nachdem daraus die Pimelinsäure und Korksäure sich abgeschieden haben, enthalten noch andere feste, in Wasser lösliche Säuren. Um dieselben zu erhalten, muss man zuerst die freie Salpetersäure so viel als möglich verjagen, dabei aber sorgfältigst vermeiden, dass die Masse durch zu starke Concentration sich schwärze. Man sammelt die nun entstandenen Krystalle, die aus Adipinsäure und Lipinsäure bestehen, trocknet sie und löst sie in Aether, in welchem einige fremde braune Körper ungelöst zurückbleiben; man lässt die Lösung freiwillig ungefähr bis zur Hälfte verdunsten, decantirt die Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Krystallen, und verdunstet sie. Die beiden Producte der Verdunstung des Aethers werden ein jedes für sich mit siedendem Alkohol behandelt, welchen man sodann an der Luft verdunsten lässt. Indem man diese Operationen wiederholt, erhält man einerseits die Adipinsäure in warzenförmigen Körnern, andererseits die Lipinsäure in scharf zugespitzten blätterförmigen Krystallen.

Letztere ist ziemlich löslich in kaltem Wasser. Wenn man einige Decigramme dieser Säure auf einer Glastafel erhitzt, so dass nicht Alles schmilzt, so krystallisirt die Säure beim Erkalten als eine

---

1) Laurent (1837), Ann. de Chim. et de Phys. LXVI. p. 169; Journ. für prakt. Chem. XXVII. p. 316.

fasrige Masse, während ein Theil sich verflüchtigt und sich auf dem nicht geschmolzenen Theile in Gestalt schöner Nadeln verdichtet.

Die aus Wasser krystallisirte Säure enthält 2 At. Krystallwasser, das sie bei der Sublimation verliert. Ihre Dämpfe sind erstickend und zum Husten reizend.

Die Säure ohne Krystallwasser schmilzt erst zwischen 140—145°.

Sie ist leichter löslich in Wasser als die Pimelinsäure und Adipinsäure.

Metallderivate der Itaconsäure. Itaconsaure Salze.

§ 667. Die Itaconsäure ist eine zweibasische Säure; die itaconsauren Salze enthalten:

Neutrale itaconsaure Salze $C_{10}H_4M_2O_8 = C_{10}H_4O_6, 2\,MO$,

Saure itaconsaure Salze $C_{10}H_5M\,O_8 = C_{10}H_4O_6, \left.\begin{matrix} MO \\ HO \end{matrix}\right\}$.

Die Salze der Alkalien sind weiss und fällen Blei-, Silber- und Quecksilbersalze weiss. Es giebt einige saure itaconsaure Salze; die Neigung, saure Salze zu bilden, ist jedoch bei der Itaconsäure minder deutlich ausgedrückt, als bei der Citraconsäure (§ 672).

§ 668 α. Itaconsaures Ammoniak. α) Das *neutrale Salz*. Es krystallisirt nicht, oder wenn es krystallisirt, so geschieht dies erst, nachdem es sich durch Ammoniakverlust in das saure Salz verwandelt hat.

β) Das *saure Salz*, $C_{10}H_5(NH_4)O_8$. Es kann wasserfrei und mit Wasser krystallisiren. Man erhält das Salz wasserfrei, wenn man es bei einer Temperatur von 20° oder selbst bei einer niedrigeren Temperatur krystallisiren lässt, vorausgesetzt, dass die Lösung gehörig concentrirt sei und man zur Beförderung der Krystallisation einen Krystall auf den Boden des Gefässes gebracht habe. Es krystallisirt alsdann in röhrenförmigen, prismatischen Krystallen, die durchscheinend und an der Luft unveränderlich sind. Bei gewöhnlicher oder bei niedriger Temperatur scheidet es sich mit 2 At. Krystallwasser ab; es krystallisirt in langen Prismen oder Nadeln, die an der Luft effloresciren und dabei ihr Krystallwasser verlieren.

Itaconsaures Kali. α) Das *neutrale Salz* kann nicht krystallisirt erhalten werden; wenn es durch Abdampfen in den festen

Zustand übergeführt worden ist, so zieht es Feuchtigkeit an und wird flüssig. Es ist unlöslich in Alkohol.

β) Das *saure Salz*, $C_{10}H_5KO_8$. Es ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in glänzenden Blättchen. Man erhält es, indem man Itaconsäure mit kohlensaurem Kali neutralisirt und zu dem Product eine der angewendeten gleiche Menge Itaconsäure setzt. Die Krystalle enthalten 7,08 Proc. Krystallwasser.

Itaconsaures Natron. *α*) Das *neutrale Salz*. Es ist zerfliesslich.

β) Das *saure Salz* erscheint in undurchsichtigen, fasrigen, leicht löslichen Krystallen.

Itaconsaurer Baryt. *α*) Das *neutrale Salz*, $C_{10}H_4Ba_2O_8 + 2$ Aq. Man erhält es in langen, sternförmig gruppirten Nadeln, wenn man eine mit kohlensaurem Baryt gesättigte Lösung von Itaconsäure abdampft. Zwischen Fliesspapier ausgepresst, bildet es ein verworrenes, der Baumwolle ähnliches Gewebe. Es verliert bei 100° kein Wasser.

β) Das *saure Salz*, $C_{10}H_5BaO_8 +$ Aq. Es löst sich in einigen Theilen Wasser, leichter in der Wärme, als in der Kälte; nach Baup krystallisirt es beim Erkalten in kleinen, rhombischen Tafeln, deren abgestumpfte Kanten rund sind. Diese Krystalle sind unveränderlich an der Luft. Nach Crasso erhält man dieses Salz als verworren krystallisirte Masse.

Itaconsaurer Strontian. *α*) Das *neutrale Salz*, $C_{10}H_4Sr_2O_8 + 2$ Aq. Es bildet fadenförmige Krystalle (Crasso) oder aus kleinen, nadelförmigen Krystallen bestehende Krusten.

β) Das *saure Salz* erscheint in Krystallschuppen, die an der Luft unveränderlich sind und sich in einigen Theilen Wasser lösen.

Itaconsaurer Kalk. *α*) Das *neutrale Salz* krystallisirt beim Verdampfen der Lösung in kleinen, nadelförmigen Prismen. Bei 18° löst es sich in 45 Th. Wasser; in der Wärme löst es sich nur unbedeutend mehr auf. Es ist unlöslich in Alkohol.

β) Das *saure Salz* erscheint in kleinen Krystallschuppen, die sich an der Luft nicht verändern und sich in 13 Th. Wasser von 12° lösen (Baup).

Crasso hat weder das eine, noch das andere Kalksalz in bestimmter Form erhalten können.

Itaconsaure Magnesia. α) Das *neutrale Salz* krystallisirt nicht, sondern trocknet zu einer gummiartigen Masse ein.

β) Das *saure Salz* ist leicht löslich und krystallisirt in glänzenden Schuppen.

Itaconsaures Manganoxydul. Man erhält es in rosenrothen Krystallkrusten, die sich in einigen Theilen Wasser lösen.

Itaconsaures Nickeloxydul. Es bildet ein wenig lösliches, sehr blass bläulichgrünes Pulver.

Itaconsaures Kupferoxyd. Es bildet mikroskopische, nadelförmige, blaugrüne, wenig lösliche Nadeln.

Itaconsaures Silberoxyd. Das *neutrale Salz*, $C_{10}H_4Ag_2O_8$ bildet ein weisses, krystallinisches Pulver. Salpetersaures Silberoxyd wird durch Itaconsäure erst nach Zusatz von Ammoniak gefällt. Der Niederschlag ist fast unlöslich in siedendem Wasser, leicht löslich in überschüssigem Ammoniak. Es verbrennt unter Aufflammen und hinterlässt Metallvegetationen.

Das itaconsaure Silberoxyd wird durch Itaconsäure nicht aufgelöst (Gottlieb).

Metallderivate der Citraconsäure. Citraconsaure Salze.

§ 668 β. Die citraconsauren Salze haben dieselbe Zusammensetzung, wie die isomeren itaconsauren, mesaconsauren und lipinsauren Salze.

Die Salze der Alkalien zersetzen sich durch die Einwirkung von Brom unter Bildung eigenthümlicher, gebromter Säuren (§ 672).

Citraconsaures Ammoniak. Das *saure Salz*, $C_{10}H_5(NH_4)O_8$ bildet glänzende Blättchen. Man erhält dieses Salz durch Neutralisiren von Citraconsäure mit Ammoniak und Abdampfen der Lösung.

Citraconsaures Kali. α) Das *neutrale Salz*. Man erhält es durch Abdampfen der mit kohlensaurem Kali übersättigten Citraconsäure als pulverförmige, in Wasser leicht lösliche Masse.

β) Das *saure Salz*. Wenn man die doppelte Menge der zur Neutralisation nothwendigen Säure anwendet, so erhält man das saure Salz in glänzenden, in Wasser leicht löslichen Blättchen.

Nach Baup giebt es noch ein übersaures Salz.

Citraconsaures Natron. Weder das neutrale, noch das saure Salz werden im krystallisirten Zustande erhalten; sie trocknen zu weissen, äusserst leicht löslichen Massen ein.

Citraconsaurer Baryt. α) Das *neutrale Salz*, $C_{10}H_4Ba_2O_8$ (bei 100°). Man erhält es durch Sättigen einer siedenden, concentrirten Lösung von Citraconsäure mit kohlensaurem Baryt; es setzt sich beim Erkalten als weisses, krystallinisches Pulver ab, das sich wenig in kaltem Wasser, sehr leicht in siedendem löst.

Das mit der durch trockne Destillation der Milchsäure erhaltenen Citraconsäure dargestellte Salz krystallisirt beim Erkalten in perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 100° 14,62 Proc. = 5 At. Wasser verlieren (Engelhardt).

β) Das *saure Salz*. Es krystallisirt aus einer warm bereiteten Lösung in grossen, aus feinen, seideglänzenden Nadeln bestehenden Warzen. Dieses Salz enthält 37,01 Proc. Baryt und erleidet bei 100° keinen Gewichtsverlust.

Citraconsaurer Strontian. α) Das *neutrale Salz*. Es krystallisirt nur undeutlich und efflorescirt beim Abdampfen der Lösung.

β) Das *saure Salz*, $C_{10}H_5SrO_8 + 3$ Aq. Es bildet grosse, farblose, glasglänzende Prismen, die bei 100° trüb und milchweiss werden und 26,19 Proc. von ihrem Gewicht verlieren. Bei 100° ist ein Entweichen der Säure zu bemerken.

Citraconsaurer Kalk. α) Das *neutrale Salz*. Es trocknet zu einer weissen, amorphen Masse ein, die sich an den Wänden des Gefässes hinaufzieht. Es ist leicht löslich in Wasser.

β) Das *saure Salz*, $C_{10}H_5CaO_8 + 3$ Aq. Es bildet kleine, an der Luft unveränderliche Schuppen, welche 15,5 Proc. Krystallwasser enthalten. Wenn man bis 140° erhitzt, so entwickelt sich Citraconsäure, während sich zugleich die Masse schwärzt; bevor es verbrennt, bläht sich das Salz unter Braunwerden auf.

Citraconsaure Magnesia. Es erscheint nach dem Trocknen als durchscheinende Substanz von krystallinischem Bruche, die sich leicht in Wasser löst.

Citraconsaures Nickeloxydul. Das *neutrale Salz* bildet eine grüne, gummiähnliche Masse. Das *saure Salz* bildet grüne Krystallkrusten.

Citraconsaures Kobaltoxydul. Das *neutrale Salz* bildet rothe Krystallkörner.

Citraconsaures Eisen. Eisenoxydhydrat löst sich nur langsam in Citraconsäure auf.

Citraconsaures Manganoxydul. Undurchsichtige, klebrige Masse.

Citraconsaures Zinnoxydul. Zinnchlorür wird durch citraconsaure Alkalien weiss gefällt.

Citraconsaures Bleioxyd. *α*) Das *neutrale Salz*, $C_{10}H_4Pb_2O_8 + 2$ Aq. und 4 Aq. Wenn man essigsaures Bleioxyd zu einer mit etwas Ammoniak versetzten Lösung von Citraconsäure setzt und das Gemenge bis zum Sieden erhitzt, so löst sich eine kleine Menge des weissen Niederschlages von citraconsaurem Bleioxyd auf, während der grösste Theil des Niederschlages sich in ein wasserfreies, krystallinisches Pulver verwandelt.

Aus der vom Niederschlag siedend abfiltrirten Flüssigkeit setzt sich beim Erkalten ein leichtes, sehr voluminöses, nicht krystallinisches, in kaltem Wasser wenig, in siedendem Wasser leicht lösliches Pulver ab, welches 4,95 Proc. (2 At.) Krystallwasser enthält.

Wenn man in der Kälte eine Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd zu neutralem citraconsauren Ammoniak setzt, so erhält man einen voluminösen, gallertartigen Niederschlag, der sich vollständig auflöst, wenn man ihn mit der überstehenden Flüssigkeit kocht. Aber einige Augenblicke darauf setzt sich aus der Flüssigkeit ein krystallinisches Pulver ab, das sich selbst durch fortgesetztes Sieden nicht mehr auflöst; dieser Absatz ist das erwähnte wasserfreie Salz. Wenn man dagegen den Niederschlag trocknet, ohne ihn erwärmt zu haben, so erhält man einen durchscheinenden, gelben, gummiähnlichen Körper. Dieses Salz enthält 9,3 Proc. (4 At.) Wasser, welche bei 100° fortgehen.

β) Das *saure Salz*, $C_{10}H_5PbO_8$ (bei 140°). Es scheidet sich in kleinen, gelblichen Krystallen ab, wenn man das neutrale Salz in einem grossen Ueberschuss von Citraconsäure auflöst.

γ) Das *basische Salz*, $C_{10}H_4Pb_2O_8$, 2 PbO. Man erhält es als weisses, krystallinisches, in Wasser fast unlösliches Pulver, wenn man ein citraconsaures Alkali mit basisch essigsaurem Bleioxyd fällt.

Citraconsaures Silberoxyd. *α*) Das *neutrale Salz*, $C_{10}H_4Ag_2O_8$. Es krystallisirt entweder wasserfrei oder mit 2 At.

Wasser. In einer wässerigen Lösung von Citraconsäure bewirkt salpetersaures Silberoxyd erst auf Zusatz von etwas Ammoniak einen Niederschlag; dieser Niederschlag ist sehr voluminös und löst sich in siedendem Wasser; aus der Lösung setzen sich lange, glänzende Nadeln des wasserfreien Salzes ab. Wenn man die abfiltrirte Flüssigkeit langsam verdampft, so bilden sich kleine, sechsseitige Säulen des wasserhaltigen Salzes; diese Krystalle sind durchscheinend und diamantglänzend. Beim Erhitzen verbrennen sie unter Umhersschleudern von Silber.

In Ammoniak gelöst und im leeren Raume verdunstet, giebt dieses Silbersalz eine dicke, in Wasser leicht lösliche Masse.

β) Das *saure Salz*, $C_{10}H_5AgO_8$. Man erhält es durch Auflösen des neutralen Salzes in einer erwärmten Lösung von Citraconsäure; es setzt sich beim Verdunsten in grossen, bündelförmig vereinigten Krystallen ab, welche weit löslicher sind, als das neutrale Salz (Gottlieb).

Citraconsaures Quecksilber. Salpetersaures Quecksilberoxydul wird durch citronensaure Alkalien weiss gefällt.

Metallderivate der Mesaconsäure. Mesaconsaure Salze.

§ 669. Die mesaconsauren Salze haben dieselbe Zusammensetzung, wie die isomeren itaconsauren, citraconsauren und lipinsauren Salze.

Mesaconsaures Ammoniak. α) Das *neutrale Salz* ist nicht krystallisirbar und verliert beim Sieden Ammoniak.

β) Das *saure Salz*, $C_{10}H_5(NH_4)O_8$ krystallisirt in kleinen Prismen mit dreiflächiger Zuspitzung; es löst sich in 8 Th. Wasser bei 15°.

Mesaconsaures Kali. Das neutrale Salz ist leicht löslich in Wasser und selbst zerfliesslich; es ist minder leicht löslich in Alkohol. Aus sehr concentrirten Lösungen setzt es sich in seidenglänzenden Nadeln ab.

Mesaconsaures Natron. α) Das *neutrale Salz* ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in kurzen, vierseitigen Prismen (nach Baup lässt es sich nicht krystallisirt erhalten).

β) Das *saure Salz*; es krystallisirt in kleinen rhombischen, an der Luft unveränderlichen Prismen.

Mesaconsaurer Baryt. *α)* Das *neutrale Salz*, $C_{10} H_4 Ba_2 O_8 + 8$ Aq. Man erhält es durch Sättigen einer siedenden Lösung von Mesaconsäure mit kohlensaurem Baryt. Es bildet an der Luft unveränderliche Prismen oder Tafeln. Es ist ziemlich löslich in Wasser und verliert bei 100° den grössten Theil seines Krystallwassers. Beim Glühen bläht es sich bedeutend auf.

Eine wässrige concentrirte Lösung von mesaconsaurem Baryt setzt beim freiwilligen Verdunsten monoklinoëdrische Krystalle ab. $\infty P . \infty P \infty . + P \infty . - P \infty$; $\infty P : \infty P$ im orthodiagonalen Hauptschnitte = 68° 30′, $- P \infty : \infty P \infty$ = 144° 26′, $+ P \infty : \infty P \infty$ = 141° 50′; Spaltbarkeit vollkommen nach ($\infty P \infty$).

β) Das *saure Salz*, $C_{10} H_5 Ba O_8 + 2$ Aq. kann nur schwierig rein erhalten werden. Man neutralisirt von einer Lösung von Mesaconsäure die eine Hälfte mit kohlensaurem Baryt und fügt dann die andere Hälfte hinzu. Aus der Lösung setzen sich beim Abdampfen warzenförmige Krystalle oder perlmutterglänzende sechsseitige Tafeln ab, diese Krystalle enthalten oft freie Mesaconsäure, die man nicht durch wiederholtes Umkrystallisiren vollständig entfernen kann.

Mesaconsaurer Kalk. Das *neutrale Salz*, $C_{10} H_4 Ca_2 O_8 + 2$ Aq. bildet kleine Anhäufungen von Nadeln, die sich in 16½ Th. Wasser von 20°, nicht aber in Alkohol lösen. Es verliert sein Krystallwasser erst bei höherer Temperatur.

Mesaconsaures Kupferoxyd. Das *neutrale Salz*, $C_{10} H_4 Cu_2 O_8 + 4$ Aq. erhält man durch Mischen einer Lösung von Mesaconsäure mit essigsaurem Kupferoxyd; es setzt sich beim Abdampfen in Gestalt kleiner körniger azurblauer Krystalle ab. Wenn man zu essigsaurem oder schwefelsaurem Kupferoxyd ein neutrales mesaconsaures Salz setzt, so erhält man ausser dem vorstehenden Salz ein blassgrünes basisches Salz, das an der Luft leicht verwittert.

Mesaconsaures Bleioxyd. Das *neutrale Salz*, $C_{10} H_4 Pb_2 O_8$ (bei 130°) wird erhalten, indem man eine mit Ammoniak neutralisirte Lösung von Mesaconsäure mit essigsaurem Bleioxyd, oder eine Lösung von neutralem mesaconsaurem Baryt mit salpetersaurem Bleioxyd fällt. Der bei gewöhnlicher Temperatur sich bildende Niederschlag ist krystallinisch, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in

einer Lösung von salpetersaurem Bleioxyd. Er scheint ein Atom Krystallwasser zu enthalten.

Wenn man beim Fällen die Siedehitze anwendet, so ist das gefällte mesaconsaure Salz harzähnlich und haftet fest an den Wänden des Gefässes; aus der filtrirten Flüssigkeit scheidet sich beim Abdampfen das nämliche Salz in kurzen Nadeln aus.

β) Das *saure Salz*, $C_{10}H_5PbO_8$ (bei 100°) wird durch Auflösen des neutralen Salzes in einer siedenden Lösung von Mesaconsäure erhalten. Es krystallisirt in kleinen farblosen Nadeln.

Mesaconsaures Silberoxyd. Das *neutrale Salz*, $C_{10}H_4Ag_2O_8$ erscheint als krystallinischer, in Wasser schwer löslicher Niederschlag. Beim Glühen zersetzt es sich plötzlich, schwillt beträchtlich an und hinterlässt metallisches Silber von wurmförmigem Ansehen.

Wenn man zu der von dem Niederschlag abfiltrirten Mutterlauge Weingeist setzt, so bildet sich ein voluminöser amorpher Niederschlag von neutralem mesaconsaurem Silberoxyd, welcher nach dem Trocknen über Schwefelsäure noch 2 At. Wasser enthält.

β) Das *saure Salz*, $C_{10}H_5AgO_8$. Man erhält es durch Auflösen des neutralen Salzes in einer siedenden Lösung von Mesaconsäure; es bildet Nadeln, die sich in heissem Wasser ziemlich leicht lösen.

Metallderivate der Lipinsäure. Lipinsaure Salze.

§ 670. Die lipinsauren Salze haben dieselbe Zusammensetzung wie die itaconsauren, citraconsauren und mesaconsauren Salze. Wenn die lipinsauren Salze im trocknen Zustande mit Schwefelsäure erhitzt werden, so entweicht die Lipinsäure in Nadeln.

Das Ammoniaksalz krystallisirt in langen Prismen.

Das Barytsalz, $C_{10}H_4Ba_2O_8$ (bei 140°). Eine Auflösung von Chlorbaryum giebt mit lipinsaurem Ammoniak anfangs keinen Niederschlag; nach einigen Minuten aber bilden sich Krystalle von lipinsaurem Baryt.

Eine Auflösung von lipinsaurem Ammoniak giebt mit Chlorcalcium nach einiger Zeit kleine quadratische Prismen.

Sie fällt Eisen-, Kupfer- und Silbersalze; sie fällt aber weder Mangan- noch Magnesiasalze.

Das Silbersalz hat die Formel $C_{10}H_4Ag_2O_8$.

Aethylderivate der Brenzcitronensäuren. Brenzcitronensaure Aether.

§ 671. Man kennt drei isomere brenzcitronensaure Aether[1]:

$$C_{18}H_{14}O_8 = C_{10}H_4(C_4H_5)_2O_8.$$

Itaconsaures Aethyloxyd, Itaconsäureäther, Brenzcitronensäureäther, $C_{18}H_{14}O_8$. Man destillirt Itaconsäure mit Alkohol und Salzsäure; nachdem ungefähr ein Drittheil des angewendeten Alkohols übergegangen ist, setzt man Wasser zu dem Rückstand, wodurch sich der Itaconsäureäther abscheidet.

Diese Verbindung ist ein farbloses durchsichtiges Oel von etwas aromatischem Geruche und bitterem Geschmacke. Ihr specifisches Gewicht = 1,040 bei 18,5°. Ihr Siedepunkt ist ungefähr bei 225° bei 758 Millimeter Druck, dieser Punkt steigt aber fortwährend in Folge einer theilweisen Zersetzung des Aethers.

Der Itaconsäureäther löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether, kaum in Wasser.

Durch fortgesetzte Einwirkung des Wassers wird er sauer. Salzsäure wirkt weder in der Kälte, noch in der Wärme ein. Schwefelsäure zersetzt ihn in der Wärme unter Entwickelung von schwefliger Säure und Absatz von Kohle.

Barytwasser, Kalkwasser und salpetersaures Silberoxyd bewirken einen in Salpetersäure löslichen Niederschlag.

Citraconsaures Aethyloxyd, Citraconsäureäther, $C_{18}H_{14}O_8$ wird durch Aetherificiren der Citraconsäure mittelst Alkohol und Salzsäure (Malaguti), oder durch Destillation eines Gemenges von Alkohol, Citronensäure und concentrirter Schwefelsäure, so dass der zuerst entstandene Citronensäureäther zersetzt wird, dargestellt (Marchand).

Es erscheint als farblose, bitter schmeckende Flüssigkeit von 1,040 spec. Gewicht bei 18,5°, die bei 225° siedet und sich dabei zum Theil zersetzt, sich in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether mengt, sich aber in Wasser nicht merklich auflöst. Durch fort-

---

1) Malaguti, Ann. de Chim. et de Phys. LXIV. p. 275; Ann. der Chem. und Pharm. XXV. p. 272; Crasso, a. a. O.; Pebal, a. a. O.

gesetzte Berührung mit Wasser wird diese Verbindung sauer, und es regenerirt sich Alkohol.

Mesaconsaures Aethyloxyd, Mesaconsäureäther, $C_{18}H_{14}O_8$. Man erhält es durch Destillation eines Gemenges von Mesaconsäure, Schwefelsäure und Alkohol, oder, indem man salzsaures Gas durch eine Lösung von Mesaconsäure in Alkohol leitet.

Es ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, von angenehmem Obstgeruche und bitterem Geschmacke. Ihr spec. Gewicht = 1,043 bei + 20°. Sie siedet constant bei 220° und destillirt unverändert über.

Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, in grösserer Menge in heissem; die Lösung wird beim Erkalten milchig.

Durch Ammoniakgas wird sie nicht verändert; beim Sieden mit Barytwasser bildet sich Alkohol und mesaconsaurer Baryt.

Gebromte Derivate der Brenzcitronensäuren.[1])

§ 672. Bromotriconsäure, $C_8H_6Br_2O_4$. Wenn man Brom in kleinen Quantitäten zu einer wässrigen Lösung von neutralem citraconsauren Kali setzt, so findet Kohlensäureentwickelung statt, und man erhält ein gelbes schweres Oel, das aus zwei Substanzen besteht: die eine derselben ist eine Säure, die man durch Behandeln mit einer verdünnten Kalilösung abscheiden kann; die andere ist neutral und in Kali unlöslich. Durch eine verdünnte Säure scheidet sich aus der alkalischen Flüssigkeit bald ein schweres gelbliches Oel, bald feine Nadeln ab. Die Analyse hat die Identität in der Zusammensetzung beider Producte dargethan.

Das neutrale itaconsaure Kali giebt mit Brom genau dieselben Producte.

Die flüssige Säure ist von Cahours Bromotriconsäure genannt worden; sie ist ein bernsteingelbes Oel von einem eigenthümlichen Geruche, der ziemlich schwach bei gewöhnlicher Temperatur ist, aber in der Wärme hervortritt. Sie ist weit schwerer als Wasser, wenig darin löslich, leicht löslich aber in Alkohol und Aether; ihr Geschmack ist stechend. Bei der Destillation wird sie zum Theil

1) Cahours (1847), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XIX. p. 484; Journ. für prakt. Chem. XLI. p. 73; Liebig und Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 503.

zersetzt, wobei sie Dämpfe von Bromwasserstoffsäure entwickelt und einen kohligen Rückstand hinterlässt. Sie bleibt zuweilen monatelang flüssig; zuweilen kommt es auch unter gleichen Bedingungen vor, dass sich im Innern der Flüssigkeit Krystalle bilden und die ganze Masse vollständig erstarrt.

Mittelconcentrirte Salpetersäure greift sie kaum an; in der Siedehitze entwickeln sich rothe Dämpfe in geringer Menge. Concentrirte Schwefelsäure löst sie bei gelinder Wärme auf; durch Wasser wird aus dieser Lösung ein Theil der öligen Substanz abgeschieden.

Concentrirte Kalilösung erhitzt sich stark, wenn man sie mit der ölartigen Substanz zusammenbringt; es ist dabei ein eigenthümlicher Geruch zu bemerken. Eine Säure scheidet aus der selbst concentrirten alkalischen Flüssigkeit kein Oel ab.

Das Ammoniaksalz der Bromotriconsäure, $C_8 H_5 Br_2 (NH_4) O_4$, $C_8 H_6 Br_2 O_4$ erscheint in gelblich weissen Schuppen, die sich fettig anfühlen. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisirt besonders schön, wenn man die Lösung freiwillig verdunsten lässt.

Das Silbersalz, $C_8 H_5 Br_2 Ag O_4$ wird dargestellt, indem man salpetersaures Silberoxyd zu einer wässrigen Lösung des Ammoniaksalzes setzt; es bildet sich ein käsiger Niederschlag, der sich in kaltem Wasser merklich löst. Ueberlässt man ihn einige Zeit lang sich selbst, so vereinigt er sich zu einer pechartigen Masse.

Der Bromotriconsäureäther, $C_8 H_5 Br_2 (C_4 H_5) O_4 = C_{12} H_{10} Br_2 O_4$ ist flüssig, fast farblos, und schwerer als Wasser, in welchem er sich in kleiner Menge löst. Bei der Destillation wird er zum Theil zersetzt.

Die Zusammensetzung der Bromotriconsäure entspricht der der zweifach gebromten Buttersäure. Cahours versuchte jedoch ohne Erfolg, diese Säure durch Einwirkung von Brom auf freie Buttersäure oder auf buttersaures Kali darzustellen.

Es ist oben erwähnt worden, dass sich die Bromotriconsäure zuweilen freiwillig in eine krystallisirte Substanz umwandelt. Denselben Körper erhält man auch häufig beim Behandeln von citraconsaurem Kali mit Brom, Zusetzen von Kali zu dem rohen Oele, um die saure Substanz von dem neutralen Oele zu trennen, und Zersetzen des Kalisalzes mit schwacher Salpetersäure. Es werden dadurch krystalli-

nische Flocken gefällt, die man auf einem Filter sammelt und mit möglichst wenig Wasser wäscht.

Diese Substanz krystallisirt aus Aether in langen, farblosen, seideglänzenden Nadeln. Beim vorsichtigen Erhitzen verflüchtigt sie sich fast vollständig und hinterlässt nur einen geringen kohligen Rückstand.

Mit Kali, Natron und Ammoniak bildet sie lösliche und krystallisirbare Salze. Wenn man sie mit concentrirter Kalilauge erhitzt, so entwickelt sich ein Geruch, der dem ähnlich ist, der sich beim Behandeln der flüssigen Säure mit Kali zeigt; wird zu der alkalischen Flüssigkeit eine selbst concentrirte Säure gegossen, so wird kein Niederschlag bewirkt.

Diese Krystalle haben dieselbe Zusammensetzung wie die flüssige Säure.

§ 673. Bromitonsäure, $C_6 H_4 Br_2 O_4$. Wenn man Brom anstatt auf neutrales citraconsaures Kali, auf citraconsaures Kali, das einen Ueberschuss an Kali enthält, einwirken lässt, so erhält man ein von der Bromotriconsäure verschiedenes Product. Die Reaction findet auf ähnliche Weise statt; man beobachtet reichliche Kohlensäureentwickelung und das Niederfallen eines gelblichen Oeles. Bringt man verdünnte Kalilösung zu dem rohen Product, so löst sich der grösste Theil auf, während eine ölartige, sehr bewegliche Substanz von angenehm gewürzhaftem Geruch zurückbleibt. Eine Säure fällt aus dieser alkalischen Flüssigkeit reichliche, schön weisse krystallinische Flocken.

Dieses Product ist die Bromitonsäure; sie krystallisirt aus Alkohol und Aether in langen Prismen; Wasser löst sie ziemlich leicht, besonders beim Sieden; beim Erkalten krystallisirt sie daraus in kleinen, dünnen seideartigen Nadeln. Bei mässiger Wärme verflüchtigt sie sich fast gänzlich, ohne dadurch verändert zu werden. Schwefelsäure und Salpetersäure, Aetzkali und Aetznatron verhalten sich zu ihr wie zu der vorhergehenden.

Die Bromitonsäure hat die Zusammensetzung der zweifach gebromten Propionsäure.

Neutrales Oel, $C_6 H_3 Br_3 O_2$. Es ist gesagt worden, dass sich durch die Einwirkung des Broms auf die alkalischen Salze der Brenzcitronensäuren, ausser den beschriebenen Säuren, noch ein anderer Körper erzeugt, der gewürzhaft und dem Bromoform ähnlich riecht. Dieser Körper bildet sich jedoch nur in geringer Menge; da

er ferner durch die Wärme theilweise zersetzt wird, kann er nur sehr schwierig rein erhalten werden.

Wiederholt mit alkalischem Wasser, darauf mit reinem Wasser und im luftleeren Raume über concentrirter Schwefelsäure getrocknet, erscheint diese Substanz als bernsteingelbe Flüssigkeit. Sie ist ziemlich flüssig und von hohem specifischen Gewichte; durch Wärme wird sie zum Theil verändert, es entwickelt sich Bromwasserstoffsäure und als Rückstand bleibt eine kohlige Masse. In reinem Wasser und in den Lösungen der Alkalien ist sie vollständig unauflöslich, Alkohol und Aether lösen sie aber in jedem Verhältnisse.

Sie gab bei der Analyse:

	Cahours.			*Theorie.*
Kohlenstoff	11,71 —	11,81 —	11,41 —	12,20
Wasserstoff	1,13 —	1,20 —	1,12 —	1,02
Brom	82,93 —	83,54		82,71.

Die aus den vorstehenden Zahlen deducirte Formel $C_6 H_3 Br_3 O_2$ ist die des dreifach gebromten Acetons, so wie des dreifach gebromten Propionylhydrürs.

Pyrocitrylchlorür.

Zusammensetzung: $C_{10} H_4 O_4 Cl_2$.

§ 674. Dieser Körper[1]) wird durch die Einwirkung von Phosphorchlorid auf wasserfreie Citraconsäure dargestellt. Wenn man das flüssige und rectificirte Product der trocknen Destillation der Citronensäure auf Phosphorchlorid giesst, so findet lebhafte Einwirkung statt. Bei der Destillation des Gemenges geht anfangs viel Phosphoroxychlorid über; das Pyrocitrylchlorür destillirt erst gegen 175°, gewöhnlich ist es aber noch gemengt mit wasserfreier Citraconsäure, wodurch der Siedepunkt erhöht wird; um es vollkommen rein zu haben, muss man es zwei bis dreimal über Phosphorchlorid destilliren, nur das zwischen 175—190° Uebergehende auffangen und das so erhaltene Product rectificiren.

Das Pyrocitrylchlorür ist eine sehr bewegliche, rauchende, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die nassem Stroh ähnlich riecht.

---

1) Gerhardt und Chiozza (1853), Compt. rend. XXXVI. p. 1052.

Ihr spec. Gew. = 1,4 bei 15°. Sie siedet bei 175° und verändert sich dabei etwas.

An feuchter Luft verwandelt es sich in Salzsäure und in Krystalle von Citraconsäurehydrat.

Mit absolutem Alkohol zusammengebracht, erhitzt es sich stark; Wasser scheidet aus dem Gemenge eine schwere Flüssigkeit von Obstgeruche und den Eigenschaften des Citraconsäureäthers aus.

Mit Anilin zusammengebracht findet gleichfalls Erhitzung statt, und es bilden sich glimmerähnliche Schuppen von Itaconanilid.

Amide der Brenzcitronensäuren.

§ 675. Geht man von der Zusammensetzung der beiden Ammoniaksalze aus, welche durch die verschiedenen, mit der Brenzcitronensäure isomeren Säuren gebildet werden, so findet man, dass die Zusammensetzung der Amide der Brenzcitronensäuren durch folgende Formeln auszudrücken ist:

Pyrocitramid $C_{10}H_8N_2O_4 = \underbrace{C_{10}H_4(NH_4)_2O_8}_{\text{Neutrales brenzcitronensaures Ammoniak.}} - 4\,HO$;

Pyrocitraminsäure $C_{10}H_7NO_6 = \underbrace{C_{10}H_5(NH_4)O_8}_{\text{Saures brenzcitronensaures Ammoniak.}} - 2\,HO$;

Pyrocitrimid $C_{10}H_5NO_4 = \underbrace{C_{10}H_5(NH_4)O_8}_{\text{Saures brenzcitronensaures Ammoniak.}} - 4\,HO$.

Einem jeden der vorstehenden Amide entspricht ein Anilid oder Phenylamid, welches man erhält, indem man das Ammoniak in der Reaction, durch welche diese Körper entstehen, durch Anilin oder Phenyl-Ammoniak ersetzt.

Die verschiedenen mit der Brenzcitronensäure isomeren Säuren bilden diese Amidverbindungen nicht mit gleicher Leichtigkeit; bald erhält man das Imid leichter als das Amid, bald die Ameisensäure. Bis jetzt sind folgende Amide und Phenylamide bekannt:

Phenyl-Itaconamid oder Itaconanilid

$$C_{10}H_6(C_{12}H_5)_2N_2O_4 = C_{34}H_{16}N_2O_4.$$

Phenyl-Itaconaminsäure oder Itaconanilsäure

$C_{10} H_6 (C_{12} H_5) N O_6 = C_{22} H_{11} N O_6$,

Citraconaminsäure

$C_{10} H_7 N O_6$,

Phenyl-Citraconaminsäure oder Citraconanilsäure

$C_{10} H_6 (C_{12} H_5) N O_6 = C_{22} H_{11} N O_6$,

Dinitro-Phenyl-Citraconaminsäure

$C_{10} H_6 (C_{12} H_3 (N O_4)_2) N O_6 = C_{22} H_9 N_3 O_{14}$,

Citraconimid

$C_{10} H_5 N O_4$

Phenyl-Citraconimid oder Citraconanil

$C_{10} H_4 (C_{12} H_5) N O_4 = C_{22} H_9 N O_4$,

Jodphenyl-Citraconimid oder Citraconjodanil

$C_{10} H_4 (C_{12} H_4 I) N O_4 = C_{22} H_8 N I O_4$,

Dinitrophenyl-Citraconimid oder Citracondinitranil

$C_{10} H_4 (C_{12} H_3 (N O_4)_2 N O_4 = C_{22} H_7 N_3 O_{12}$.

§ 676. Pyrocitramide, $C_{10} H_8 N_2 O_4$. Abgesehen von dem Phenyl-Itaconamid, hat man noch kein neutrales Amid mit einer Brenzcitronensäure darstellen können.

Phenyl-Itaconamid[1]), Itaconanilid, $C_{10} H_6 (C_{12} H_5)_2 N_2 O_4 = C_{34} H_{16} N_2 O_4$. Es bildet sich, wenn Itaconsäure in einer Retorte mit überschüssigem Anilin gemischt und auf 182° erhitzt wird. Das überschüssige Anilin destillirt ab, die rückständige bräunliche Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten krystallinisch und ist unreines Itaconanilid, das man in Weingeist von 80 Proc. löst und durch Umkrystallisiren vollkommen rein erhält.

Der nämliche Körper bildet sich auch bei der Einwirkung von Pyrocitrylchlorür auf Anilin.

Das Itaconanilid setzt sich in zarten leichten perlmutterglänzenden Schuppen, die denen der Fettsäuren nicht unähnlich sind, ab. Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in siedendem Wasser. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich.

Es schmilzt bei 185° und erstarrt beim Erkalten zu einer Krystallmasse. Es ist in kleinen Mengen unverändert sublimirbar.

---

1) Gottlieb (1851), Ann. der Chem. und Pharm. LXXVII. p. 265; Pharm. Centralbl. 1851 p. 353; Liebig und Kopp's Jahresber. 1851 p. 399.

Säuren und wässerige Alkalien sind selbst in der Siedehitze ohne Einwirkung.

Concentrirte Schwefelsäure löst es auf und färbt sich dabei braun; durch Wasser wird es aus dieser Lösung unverändert gefällt.

In einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure löst sich das Itaconanilid leicht auf; Wasser fällt aus dieser Flüssigkeit ein blassgelbes, amorphes, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver, welches als Quintinitro-Itaconanilid $C_{34}H_{11}(NO_4)_5N_2O_4$ zu betrachten ist. Dieses Product bildet mit den Alkalien kein Nitranilin [1]).

§ 677. Pyrocitraminsäuren, $C_{10}H_7NO_6$. Man kennt die Citraconaminsäure, die Phenyl-Itaconaminsäure, die Phenyl-Citraconaminsäure und die Dinitrophenyl-Citraconaminsäure.

Itaconaminsäure. Wenn man itaconsaures Ammoniak bis auf 170° erhitzt, so erhält man eine bräunliche, gebranntem Zucker ähnliche Masse, die bitter und zugleich sauer schmeckt, sich leichter in Wasser löst als das Citraconimid, und mit Ammoniak ein sehr leicht lösliches Salz bildet. Dieses ist vielleicht die Itaconaminsäure; die Salze dieser Säure sind aber äussert unbeständig und nur schwierig zu reinigen.

Die Phenyl-Itaconaminsäure [2]) oder Itaconanilsäure, $C_{22}H_{11}NO_6$. Man erhält sie, wenn man eine Lösung von Itaconsäure mit Anilin abdampft und den Rückstand auf 100° erhitzt. Wendet man dabei die Itaconsäure im Ueberschuss an, so wird alles Anilin umgewandelt. Man krystallisirt sie aus heissem Wasser um.

Die Itaconanilsäure bildet farblose, breite glänzende Nadeln. Sie ist weit beständiger als die mit ihr isomere Citraconanilsäure. Sie löst sich leichter in Alkohol als in Wasser.

Ihre Lösung wird durch Chlorkalk nicht gefärbt.

Sie schmilzt bei 189° und zersetzt sich dabei zum Theil. Wird sie bis auf 260° erhitzt, so zersetzt sie sich zum grössten Theil in Wasser, Citraconanil, Citraconsäure, Itaconanilid und Itaconsäure;

---

1) Gottlieb (1852), Ann. der Chem. und Pharm. LXXVIII. p. 242.

2) Gottlieb (1851) a. a. O.

die beiden letzteren Producte bleiben in dem Rückstand, während die übrigen destilliren.

Die *Salze der Itaconanilsäure* sind beständiger als die Salze der Citraconanilsäure, verändern sich aber doch beim Sieden ihrer Lösung.

Diese Lösung giebt mit Mineralsäuren einen weissen krystallinischen Niederschlag von Itaconanilsäure.

Das *Natronsalz* ist leicht löslich.

Das *Barytsalz*, $C_{22} H_{10} Ba N O_6$ (bei 170°) wird durch Erhitzen von Itaconanilsäure mit Wasser und kohlensaurem Baryt erhalten. Die Flüssigkeit giebt beim Verdampfen eine gummiartige, nicht krystallisirbare, in Wasser leicht lösliche Masse.

Das *Kupfersalz*, $C_{22} H_{10} Cu N O_6$ (bei 160°) wird vermittelst schwefelsaurem Kupferoxyd als hellblauer krystallinischer, wasserhaltiger Niederschlag erhalten, der sein Wasser bei höherer Temperatur verliert; das Salz nimmt dann eine bläulichgrüne Färbung an.

Das *Bleisalz* erscheint als weisser käsiger Niederschlag, der durch Verweilen in der Flüssigkeit, in welcher er entstanden ist, krystallinisch wird.

Das *Silbersalz*, $C_{22} H_{10} Ag N O_6$ (bei 100°) ist ein weisser krystallinischer Niederschlag, der sich ziemlich leicht in siedendem Wasser löst und dabei etwas reducirt wird; aus der Lösung setzt sich beim Erkalten das Salz in glänzenden, breiten Blättern ab.

Die Citraconaminsäure[1]), $C_{10} H_7 N O_6$. Diese Säure scheint mit Ammoniak verbunden erhalten zu werden, wenn man Citraconimid mit Ammoniak kocht. Es ist auch möglich, dass das Product der Einwirkung von wasserfreier Citraconsäure und trocknem Ammoniak freie Citraconaminsäure sei.

Ihre Salze sind nicht krystallisirbar.

Das *Barytsalz* ist löslich in Wasser und wird aus dieser Lösung durch Alkohol in gelblichen Flocken gefällt; es schmilzt bei gelinder Wärme leicht, so lange es feucht ist. Das getrocknete Salz schmilzt noch nicht bei 100°.

Das *Blei*- und *Silbersalz* sind im feuchten Zustande plastisch.

Die wasserfreie Citraconsäure absorbirt Ammoniakgas in grosser Menge unter beträchtlicher Erhitzung. Es bildet sich eine gelbe

---

1) Crasso, Ann. der Chem. und Pharm. XXXIV. p. 68.

klebrige Masse, die beim Erkalten hart wird. Dieses Product ist zerfliesslich und löst sich leicht in Wasser und Alkohol; die wässrige Lösung giebt beim Abdampfen Krystalle von zweifach citraconsaurem Ammoniak.

Die Phenyl-Citraconaminsäure[1]) oder Citraconanilsäure, $C_{10}H_6(C_{12}H_5)NO_6 = C_{22}H_{11}NO_6$ entsteht aus Citraconanil, wenn dieses mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit kurze Zeit gekocht wird. Es ist schwierig, sie ohne Verlust rein zu erhalten, weil sie sich beim Sieden ihrer Salze leicht in Citraconsäure und Anilin verwandelt. Nachdem man das Sieden ungefähr $^1/_4$ Stunde lang fortgesetzt hat, lässt man erkalten und setzt Essigsäure im Ueberschuss zu.

Die Citraconanilsäure scheidet sich als krystallinischer Niederschlag aus, der mit kaltem Wasser gewaschen wird, in welchem er sich wenig löst; sie ist aber gemengt mit Citraconanil. Um sie davon zu befreien, löst man sie in einem Gemenge aus gleichen Theilen Aether und Alkohol von 80 Proc.; die zuerst aus dieser Lösung sich ausscheidenden Krystalle sind reine Citraconanilsäure; die nachfolgenden Krystallisationen sind mit Citraconanil gemengt.

Die so gereinigte Citraconanilsäure bildet kleine glänzende Krystalle, deren Lösung deutlich sauer reagirt; in kaltem Wasser ist sie kaum löslich.

Sie ist sehr unbeständig; schon beim Schmelzen verwandelt sie sich in Wasser und Citraconanil.

Wenn man Citraconanilsäure mit Ammoniak neutralisirt und die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so entsteht ein weisser Niederschlag, der sich besonders beim Kochen mit Wasser schwärzt; aus der rothen Lösung setzen sich Krystalle von citraconsaurem Silberoxyd ab.

Beim Erhitzen von Citraconanilsäure mit Wasser und kohlensaurem Baryt erhält man nur citraconsauren Baryt.

Dinitrophenyl-Citraconaminsäure, $C_{10}H_6(C_{12}H_3(NO_4)_2NO_6 = C_{22}H_9(NO_4)_2O_6 = C_{22}H_9N_3O_{14}$. Man erhält diese Säure als Natronsalz, wenn man Dinitrophenyl-Citraconimid mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron, nicht zu lange Zeit kochen lässt; auf Zusatz von Salzsäure zu der erkalteten Flüssigkeit bildet sich ein gelber krystallinischer Niederschlag, der aus Alkohol in

---

1) Gottlieb (1851) a. a. O.

fast farblosen breiten Nadeln krystallisirt. Gewöhnlich hängt denselben eine fremde, dunkelbraune Substanz an, von welcher die Krystalle nur schwierig befreit werden können.

Das *Silbersalz*, durch Fällen von salpetersaurem Silberoxyd mit der mit Ammoniak neutralisirten Säure dargestellt, erscheint in blassgelben Schüppchen.

§ 678. Pyrocitrimide, $C_{10}H_5NO_4$. Man kennt das Citraconimid, das Phenyl-Citraconimid, das Jodphenyl-Citraconimid und das Dinitrophenyl-Citraconimid.

Gottlieb hat, obgleich vergeblich, mit dem Aethyl-Anilin (Aethyl-Phenyl-Ammoniak) ein Imid darzustellen versucht.

Wenn man Anilin mit einer wässrigen und concentrirten Lösung von Mesaconsäure sieden lässt, so erhält man kein Imid wie mit der Citraconsäure, sondern nur ein Anilinsalz. Wird dieses Product destillirt, so geht ein Gemenge von Anilin, Wasser und Phenyl-Citraconimid über.

Citraconimid, $C_{10}H_5NO_4$. Man erhält diesen Körper durch Auflösen der Citraconsäure in überschüssigem Ammoniak, Abdampfen zur Trockne und Erhitzen des Rückstandes in einer Retorte bis 180°. Die Masse bläht sich beträchtlich auf und das Ganze erstarrt zu einer glasigen bernsteingelben Masse. Dies ist das Citraconimid. Man darf nicht stärker erhitzen, weil sich sonst das Citraconimid zersetzen würde.

Es ist unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser; der Ueberschuss der angewendeten Säure schmilzt zu einer zähen Flüssigkeit; der gelöste Theil scheidet sich beim Erkalten unter Trübung in kleinen Tröpfchen aus, die später erstarren. In Alkohol löst es sich in grösserer Menge.

Als Pulver ist es sehr hygroskopisch.

Beim Sieden mit Ammoniak scheint es sich in citraconaminsaures Ammoniak zu verwandeln.

Phenyl-Citraconimid[1]) oder Citraconanil, $C_{10}H_4(C_{12}H_5)NO_4 = C_{22}H_9NO_4$. Wenn man wasserfreie Citraconsäure mit Anilin mischt, so findet beträchtliche Wärmeentwickelung statt; erhitzt man das Gemisch längere Zeit im Wasserbade, so erstarrt es zu einer aus Krystallen von Citraconanil bestehenden Masse. Der-

1) Gottlieb (1851) a. a. O.

selbe Körper bildet sich, wenn man eine mit Anilin versetzte wässrige Lösung von Citraconsäure bis zum Sieden erhitzt, oder im Wasserbade abdampft.

Die Bildung des Citraconanils geht selbst unter den ungünstigsten Bedingungen vor sich, da die Neigung der Citraconsäure, bei Gegenwart von Anilin diesen Körper zu bilden, so gross ist, dass man nicht im Stande ist, citraconsaures Anilin, durch Zusatz von Anilin zu einer Lösung von Citraconsäure, oder von zweifach citraconsaurem Ammoniak darzustellen.

Man erhält auch das Citraconanil durch Destillation eines Gemenges von Anilin und Mesaconsäure. Es bildet sich endlich auch bei der Einwirkung der Wärme auf Itaconanilsäure (Phenyl-Itaconaminsäure).

Nach der einen oder der andern Methode dargestellt, ist das Citraconanil noch mit kleinen Mengen einer pechartigen Substanz verunreinigt, von welcher es durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser befreit werden kann.

Das Citraconanil krystallisirt in farblosen Nadeln, die bei 96° zu einem gelblichen Oele schmelzen; in siedendem Wasser schmilzt es und sammelt sich am Boden des Gefässes an. Es sublimirt leicht und ohne Zersetzung über 100°, wenn es vorsichtig und in kleiner Menge erhitzt wird. Sein Dampf reizt zum Husten und verbreitet einen schwachen Rosengeruch.

Es ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Seine Auflösung wird durch Chlorkalk nicht verändert.

Es löst sich schon in der Kälte in concentrirter Schwefelsäure und färbt dieselbe braunroth; durch Wasser wird es aus dieser Lösung unverändert gefällt.

J o d o p h e n y l - C i t r a c o n i m i d oder Citraconjodanil, $C_{10} H_4 (C_{12} H_4 J) N O_4 = C_{22} H_8 J N O_4$. Wenn man Jodanilin mit überschüssiger Citraconsäure kocht, so erhält man ein in Wasser wenig lösliches Product, das Citraconjodanil. Es wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt.

Es krystallisirt in feinen Nadeln, welche mit Citraconanil die grösste Aehnlichkeit haben, nur weit kleiner und schwach gelblich gefärbt sind. Es ist in Weingeist leicht löslich, beim Schmelzen zer-

setzt es sich unter Entwickelung von Joddämpfen, während sich ein Theil unverändert zu sublimiren scheint.

Dinitrophenyl-Citraconimid[1]), Citracondinitranil, $C_{10}H_4(C_{12}H_3(NO_4)_2)NO_4 = C_{22}H_7(NO_4)_2NO_4 = C_{22}H_7N_3O_{12}$. Man erhält es durch portionweises Eintragen von Citraconanil in ein abgekühltes Gemisch von Salpetersäure mit concentrirter Schwefelsäure. Das Citracondinitranil scheidet sich als blassgelbe harzähnliche Masse aus, die mit Wasser gewaschen, dann in kochendem Weingeist gelöst, beim Erkalten in feinen gelben Nadeln krystallisirt und durch Kochen mit Thierkohle und wiederholtes Umkrystallisiren völlig farblos dargestellt werden kann.

Die Nadeln sind concentrisch gruppirt, leicht löslich in heissem Weingeist, schwer löslich in Wasser, schmelzen beim Erhitzen und zersetzen sich unter schwacher Explosion.

Von Säuren wird das Citracondinitranil nicht angegriffen, von kohlensauren Alkalien in citraconsaures Alkali und Dinitranilin zersetzt; durch hinlängliche fortgesetzte Behandlung mit kohlensaurem Alkali bildet sich auch dinitrophenyl-citraconaminsaures (citracondinitranilsaures) Alkali.

VII. *Schleimsäuregruppe.*

§ 679. Diese Gruppe umfasst diejenigen Körper, welche durch die Umwandlung von Verbindungen der Zuckergruppe, (*Propionsäurereihe*[1]) wie von Zucker, Gummi, Stärke etc., durch oxydirende Mittel, entstehen. Diese Körper sind die Schleimsäure und die damit isomere Zuckersäure, die Brenzschleimsäure, das Furfurol und die Derivate dieser Producte.

Die Hauptglieder der Schleimsäuregruppe lassen sich durch folgende Formeln ausdrücken:

Schleimsäure und Zuckersäure	$C_{12}H_{10}O_{16}$,
Amid der Schleimsäure	$C_{12}H_{12}N_2O_{12}$,
Brenzschleimsäure	$C_{10}H_4O_6$,

---

1) Gottlieb (1852), Ann. der Chem. und Pharm. LXXXV. p. 17; Journ. für prakt. Chem. LX. p. 42; Pharm. Centralbl. 1853 p. 185; Liebig und Kopp's Jahresber. p. 554.

Amid der Brenzschleimsäure $C_{10} H_5 N O_4$.
Furfurol (Pyromucylhydrür) $C_{10} H_4 O_4$.

Die Brenzschleimsäure unterscheidet sich von der Schleimsäure nur durch die Elemente des Wassers und der Kohlensäure, und bildet sich durch die Einwirkung der Wärme auf Schleimsäure:

$$\underbrace{C_{12} H_{10} O_{16}}_{\text{Schleimsäure.}} = 6 \, HO + 2 \, CO_2 + \underbrace{C_{10} H_4 O_6}_{\text{Brenzschleimsäure.}}$$

Es ist wahrscheinlich, dass die Brenzschleimsäure ähnlich den anderen flüchtigen einbasischen Säuren constituirt sei und dass sie vom Typus Wasser derivire, in welchem H durch die Gruppe $C_{10} H_3 O_4$, die man Pyromucyl nennen könnte, ersetzt ist; nach dieser Hypothese wäre das Amid der Brenzschleimsäure Pyromucylazotür, und das Furfurol Pyromucylhydrür:

Brenzschleimsäure $\left.\begin{matrix} C_{10} H_3 O_4 O \\ H O \end{matrix}\right\}$,

Furfurol oder Pyromucylhydrür $\left.\begin{matrix} C_{10} H_3 . O_4 \\ H \end{matrix}\right\}$,

Pyromucamid oder Pyromucylazotür $N \left\{\begin{matrix} C_{10} H_3 O_4 \\ H \\ H. \end{matrix}\right.$

Nach den vorstehenden Formeln wäre zwischen der Brenzschleimsäure und dem Furfurol dieselbe Beziehung wie zwischen der Salicylsäure und dem Salicylwasserstoff. Allerdings ist bis jetzt das Furfurol noch nicht in Brenzschleimsäure übergeführt worden; da aber beide Körper einen ähnlichen Ursprung haben, so ist anzunehmen, dass diese Metamorphose realisirt werden wird.

Die Verbindungen der Schleimsäuregruppe schliessen sich der Essigsäuregruppe durch die Umwandelung, welche die Schleimsäure und die isomere Zuckersäure bei höherer Temperatur durch die Einwirkung von Kali erleiden, wobei beide Körper in Essigsäure und in Oxalsäure zerfallen, an:

1 Molekül Schleimsäure oder Zuckersäure =	2 Moleküle Essigsäure	$C_8 H_8 O_8$	
	1 Moleküle Oxalsäure	$C_4 H_2 O_8$	
		$C_{12} H_{10} O_{16}$.	

Es ist bemerkenswerth, dass die Citronensäure, die sich unter dem Einflusse der nämlichen Agentien in Oxalsäure und Essigsäure umwandelt, im krystallisirten Zustande (mit 2 At. Wasser) die-

selben Elemente wie die Zuckersäure und Schleimsäure enthält. Man darf daher der Hoffnung Raum geben, dass es eines Tages gelingen wird, Zucker und ähnliche Substanzen direct in Citronensäure überzuführen.

Schleimsäure und Zuckersäure.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}O_{16} = C_{12}H_8O_{14}, 2\,HO$.

§ 680. Beide isomere Säuren bilden sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Rohrzucker, Krümelzucker, Mannit und damit isomere Verbindungen.

Sie unterscheiden sich dadurch leicht von einander, dass die eine, die Schleimsäure, in kaltem Wasser sehr wenig löslich und nicht zerfliesslich ist, während die andere, die Zuckersäure, sehr zerfliesslich ist und sich im Wasser sehr leicht löst.

Sie sind beide zweibasische Säuren.

§ 681. Schleimsäure [1], $C_{12}H_{10}O_{16}$. Diese von Scheele entdeckte Schleimsäure bildet sich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Milchzucker, Dulcose, Gummi etc.

Man stellt die Schleimsäure dar durch Erhitzen von 1 Th. Milchzucker mit 4—5 Th. mit der Hälfte ihres Gewichtes verdünnter Salpetersäure; sobald das Aufbrausen aufgehört hat, stellt man die Flüssigkeit hin, aus der sich beim Erkalten die Schleimsäure absetzt. Man reinigt sie durch Auflösen in Kali, in welchem sich der Milchzucker wenig löst, und durch Fällen der Lösung mit Salzsäure. Das Erhitzen des Milchzuckers mit der Salpetersäure darf nicht zu lange fortgesetzt werden, weil sonst die Schleimsäure zerstört werden würde.

Anstatt des Milchzuckers kann man auch 3 Th. arabisches Gummi anwenden, da aber dieser Körper Kalksalze enthält, so darf

---

1) Scheele (1780), Opuscula II. p. 111; Laugier, Ann. de Chim. XLI. XLI. p. 79; Prout, Journ. de Pharm. XIV. p. 240; Berzelius, Ann. de Chim. XCII. p. 141; XCIV. p. 5—33; XCV. p. 51—90; Malaguti, Ann. de Chim. et de Phys. LX. p. 195, LXIII. p. 86; Liebig's Annal. XV. p. 179; Journ. für prakt. Chem. VII p. 85; Liebig und Pelouze (1836), Liebig's Annal. XIX. p. 258; Hagen, Poggend. Annal. LXXI. p. 531; Ann. der Chem. und Pharm. LXIV. p. 347; Journ. für prakt. Chem. XLII. p. 470; Pharm. Centralbl. 1847 p. 561; Liebig und Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 520.

man nicht vergessen, das Product in Kali aufzulösen und aus der Lösung durch Salzsäure zu fällen.

Die grösste Ausbeute an Schleimsäure erhält man bei Anwendung von mittel concentrirter Salpetersäure. Eine zu concentrirte Salpetersäure liefert weniger Schleimsäure, eine zu verdünnte Salpetersäure giebt fast nur Oxalsäure. 100 Th. Milchzucker gaben Hagen als Maximum 35,9 Th. Schleimsäure.

Die Schleimsäure erscheint als weisses krystallinisches, zwischen den Zähnen knirschendes Pulver von säuerlichem Geschmacke. Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, etwas löslicher in siedendem Wasser und unlöslich in Alkohol.

Wenn man sie mit Wasser kocht, die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und den Rückstand mit Alkohol auszieht, so erhält man beim Verdunsten der Flüssigkeit eine Krystallrinde, in welcher vollkommen deutliche rechtwinklige Blättchen wahrzunehmen sind (Laurent, Malaguti). Diese Krystalle (Paraschleimsäure) scheinen eine isomere Modification der Schleimsäure zu sein; sie sind löslicher in Wasser[1]) als die Schleimsäure, und lösen sich in Alkohol. Beim Trocknen dieser Krystalle geht die lösliche Modification wieder in die unlösliche Säure über; sie bildet Salze, welche sich von den mit der gewöhnlichen Säure dargestellten Salzen nur durch grössere Löslichkeit unterscheiden. Uebrigens findet kein chemischer Unterschied zwischen diesen beiden Modificationen statt; bei der trocknen Destillation bilden sie die nämliche Brenzsäure (Brenzschleimsäure):

$$\underbrace{C_{12}H_{10}O_{16}}_{\text{Schleimsäure.}} = 6\,HO + 2\,CO_2 + \underbrace{C_{10}H_4O_6}_{\text{Brenzschleimsäure.}}$$

Concentrirte Schwefelsäure löst Schleimsäure auf und färbt sich dabei roth; die Lösung bräunt sich beim Erwärmen und enthält alsdann eine gepaarte Säure; wenn man diese Flüssigkeit mit Alkohol gemischt sich selbst überlässt, so bilden sich Krystalle von Schleimsäureäther. In der Wärme wird die Schleimsäure durch Salpetersäure in Oxalsäure übergeführt.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat, geht die Schleimsäure in ein Gemenge von oxalsaurem und essigsaurem Kali über (§ 679).

---

1) 100 Th. siedendes Wasser lösen 5,8 Th. Paraschleimsäure und nur 1,5 Th. Schleimsäure (Malaguti).

Ihre wässrige Lösung giebt mit Baryt-, Strontian- und Kalkwasser Niederschläge, die sich in überschüssiger Säure auflösen.

§ 682. Zuckersäure, Hydroxalsäure, $C_{12} H_{10} O_{16}$. Die Zuckersäure ist das Product der Einwirkung der Salpetersäure auf Rohrzucker, Krümelzucker und Mannit. Sie wurde von Scheele[1]) entdeckt, der sie für Aepfelsäure hielt, von Guérin-Varry, Erdmann, Hess, und neuerdings von Thaulow und Heintz genau untersucht.

Nach Thaulow stellt man sie auf folgende Weise dar: Man löst in der Wärme 1 Th. Zucker in 2 Th. Salpetersäure, die mit 10 Th. Wasser verdünnt worden ist, und fährt fort zu erhitzen, so lange noch Einwirkung stattfindet; nachdem die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk neutralisirt worden ist, fällt man die filtrirte Flüssigkeit mit neutralem essigsaurem Bleioxyd; nach dem Auswaschen zersetzt man den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff. Die filtrirte Flüssigkeit wird bis zum Sieden erhitzt, um den überschüssigen Schwefelwasserstoff zu entfernen, und sodann mit einem geringen Ueberschuss von Kali gesättigt, so dass die schwarze Substanz, welche die Flüssigkeit färbt, ausgeschieden werde. Man filtrirt die Flüssigkeit, sättigt sie mit Essigsäure und fällt von Neuem mit essigsaurem Bleioxyd. Der Niederschlag wird ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die nun erhaltene Säure wird abgedampft und bis zu einem gewissen Punkt concentrirt.

Bei der Anwendung von verdünnter Salpetersäure zur Darstellung der Zuckersäure, ist es schwierig die gleichzeitige Bildung von Oxalsäure zu vermeiden; deshalb findet es Heintz vortheilhafter, Salpetersäure von 1,25—1,30 anzuwenden und dabei die Temperatur von 50° nicht zu überschreiten. Dieser Chemiker löst in einer geräumigen Schale und bei sehr wässriger Wärme $^1/_2$ Kilogr. Zucker in $1^1/_2$ Kilogr. Salpetersäure von der angegebenen Stärke; man stei-

---

1) Scheele, Opuscul. II. p. 203; Guerin-Varry, Ann. de Chim. et de Phys. XLIX. p. 280; LII. p. 318; LXV. p. 432; Liebig's Annal. VIII. p. 24; Poggend. Annal. XXIX. p. 44; Erdmann, Ann. der Chem. und Pharm. XXI. p. 1; Journ. für prakt. Chem. IX. p. 257; XV. p. 480; Hess, Poggend. Annal. XLII. p. 347, XLVI. p. 411; Ann. der Chem. und Pharm. XXVI. p. 1; XXX. p. 302; Journ. für prakt. Chem. XV. p. 463; XVII. p. 379; Thaulow, Ann. der Chem. und Pharm. XXVII. p. 113; Poggend. Annal. XLIV. p. 497; Journ. für prakt. Chem. XV. p. 465; Liebig, Ann. der Chem. und Pharm. XXX. p. 313; Heintz, Poggend. Annal. LXI. p. 315.

gert darauf die Temperatur, bis röthliche Dämpfe sich bilden, und entfernt nun die Schale vom Feuer, damit die anfangs ausserordentlich heftige Reaction sich beendige. So wie sich die Temperatur bis auf 50° erniedrigt hat, bringt man unter die Schale eine kleine Weingeistlampe, deren Flamme gerade hinreicht, um die Temperatur der Flüssigkeit auf 50° zu erhalten. Zur Beförderung der Entwickelung der salpetrigen Säure rührt man die Flüssigkeit um. Sowie die Entwicklung der rothen Dämpfe aufgehört hat, lässt man die Flüssigkeit erkalten und verdünnt sie mit der Hälfte ihres Volumens Wasser; man sättigt mit trocknem kohlensaurem Kali und setzt so viel Essigsäure hinzu, dass die Flüssigkeit darnach riecht. Nach einigen Tagen findet man in der Flüssigkeit Krystalle von saurem zuckersaurem Kali. Die Krystallisation geht nur langsam vor sich und dauert mehrere Wochen. Das so erhaltene Salz ist noch gefärbt; man presst es zwischen Fliesspapier, löst es in siedendem Wasser und wiederholt das Umkrystallisiren bis zur vollständigen Entfärbung des Productes.

Heintz fand, dass die Darstellung der Zuckersäure durch Zersetzen des Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff, kein reines Product giebt, weil das zuckersaure Bleioxyd immer eine gewisse Menge des Salzes, das zum Fällen angewendet worden ist, enthält; es ist deshalb vorzuziehen, zuckersaures Kadmiumoxyd darzustellen und dasselbe durch Schwefelwasserstoff zu zersetzen.

Die Zuckersäure erscheint nach dem Abdampfen ihrer Lösung im leeren Raume als spröde Masse, die leicht zerfliesst. Sie ist noch nicht krystallisirt worden; sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, aber wenig löslich in Aether; sie ist von unangenehm saurem Geschmack; sie röthet stark Lakmustinktur.

Die concentrirte Säure wird an der Luft nicht zersetzt, die verdünnte Säure bedeckt sich aber bald mit Schimmel. Eine concentrirte Lösung der Säure verändert und bräunt sich beim Sieden.

Bei der trocknen Destillation verbreitet sie nicht wie die Weinsäure einen Geruch nach verbranntem Zucker.

Sie fällt Baryt- und Kalkwasser; der Niederschlag löst sich im Ueberschuss von Säure auf. Salpetersaures Silberoxyd wird durch ihre wässrige Lösung in der Wärme weder gefällt, noch reducirt. Wenn man aber vor dem Erhitzen einige Tropfen Ammoniak zusetzt,

so überziehen sich die Wände des Gefässes, in welchem man die Flüssigkeit erhitzt, mit einem Metallspiegel.

Sie löst Zink und Eisen unter Wasserstoffentwickelung. Durch Salpetersäure wird sie in der Wärme in Oxalsäure und in Kohlensäure zersetzt; durch ein Gemenge von Mangansuperoxyd und Schwefelsäure wird sie in Ameisensäure verwandelt.

Sie verhindert die Fällung der Eisenoxydsalze durch die Alkalien.

Sie lässt sich mit Kali kochen, ohne verändert zu werden; wenn man sie aber bei 250° mit Kalihydrat schmilzt, so spaltet sie sich in oxalsaures und essigsaures Kali (§ 679). Nach Heintz entwickelt das Product der Schmelzung der Zuckersäure mit Kali beim Uebergiessen mit Schwefelsäure den Geruch nach Buttersäure.

Es ist noch nicht gelungen, den Aether der Zuckersäure darzustellen.

Metallderivate der Schleimsäure. Schleimsaure Salze.

§ 683. Die Schleimsäure ist eine zweibasische Säure und bildet zwei Arten von Salzen:

Neutrale schleimsaure Salze

$$C_{12}H_8M_2\Theta_{16} = C_{12}H_8O_{14}, 2MO,$$

Saure oder zweifach schleimsaure Salze

$$C_{12}H_9MO_{16} = C_{12}H_8O_{14}, \left.\begin{matrix}MO\\HO\end{matrix}\right\}.$$

Mit Ausnahme der Alkalisalze, die leicht löslich sind, charakterisiren sich die schleimsauren Salze im Allgemeinen durch ihre geringe Löslichkeit in Wasser. Aus der wässrigen Lösung der schleimsauren Salze wird durch Zusatz anderer Säure die Schleimsäure ausgeschieden.

Beim Erhitzen verbreiten die schleimsauren Salze einen Geruch, ähnlich dem, welchen die weinsauren Salze unter ähnlichen Umständen von sich geben.

Die meisten schleimsauren Salze sind von Hagen analysirt worden.

§ 684. **Schleimsaures Ammoniak.** Das *neutrale Salz*, $C_{12}H_8(NH_4)_2\Theta_{16}$ wird in flachen, geschmacklosen Prismen erhalten, wenn man Krystalle von zweifach kohlensaurem Ammoniak in eine

warme Lösung von Schleimsäure bringt, und die Lösung sich selbst überlässt.

Dieses Salz erweicht bei 220°; einige Grade darüber entwickelt es Kohlensäure, Wasser, kohlensaures Ammoniak, Brenzschleimsäure, Biamid-Pyromucamid (*Pyromucamide biamidée*), während ein Gemenge von Kohle und Paracyan zurückbleibt.

Wenn man eine warm gesättigte Lösung der veränderten Schleimsäure (p. 160) in Ammoniak löst, so schlägt sich ein Ammoniaksalz in Schuppen nieder, die in siedendem Wasser fast unlöslich sind; die gewöhnliche Schleimsäure setzt unter diesen Umständen nur mit der Zeit Krystalle ab.

Schleimsaures Kali. *α*) Das *neutrale Salz*, $C_{12}H_8K_2O_{16} + Aq.$ (bei 100°). Man erhält es durch Sättigen der Schleimsäure mit reinem oder mit kohlensaurem Kali. Es setzt sich aus der siedenden Lösung in weissen, krystallinischen Körnern ab. Bei 150° ist das Salz wasserfrei.

β) Das *saure Salz*, $C_{12}H_9KO_{16} + Aq.$ Man stellt es dar, indem man 1 Th. Schleimsäure mit kohlensaurem Kali sättigt und zu dem Product noch 1 Th. Schleimsäure setzt. Es bildet kleine durchsichtige Krystalle, die sich leichter in Wasser lösen als das neutrale Salz.

Schleimsaures Natron. Das *neutrale Salz*, $C_{12}H_8N_2O_{16} + 9 Aq.$ Man erhält es in wasserhellen Krystallen, die bei 100° 8 At. Wasser verlieren.

Schleimsaures Lithion. Farblose, glänzende, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Schleimsaurer Baryt, $C_{12}H_8Ba_2O_{16} + Aq.$ Chlorbaryum wird durch Schleimsäure nicht gefällt, auf Zusatz von Ammoniak bildet sich aber ein krystallinischer Niederschlag. Beim Mischen einer Lösung von Chlorbaryum mit einer Lösung von schleimsaurem Ammoniak entsteht nicht sogleich ein Niederschlag; erst wenn man die Wände des Glases mit einem Glasstabe berührt, sieht man den Niederschlag sich bilden. Die Siedehitze befördert die Fällung.

Schleimsaurer Strontian verhält sich wie das Barytsalz.

Schleimsaurer Kalk, $C_{12}H_8Ca_2O_{16} + 3 Aq.$ (bei 100°). Eine Lösung von Schleimsäure wird durch Chlorcalcium nicht gefällt; mit schleimsaurem Ammoniak giebt aber letzteres einen Niederschlag von schleimsaurem Kalk, der sich in Essigsäure auflöst.

Schleimsaure Magnesia, $C_{12}H_8Mg_2O_{16} + 4Aq$. bei (100°). Eine Auflösung von Schleimsäure wird durch schwefelsaure Magnesia nicht gefällt; wohl aber bildet sich schleimsaure Magnesia, wenn man schleimsaures Ammoniak mit schwefelsaurer Magnesia mischt.

Schleimsaure Thonerde. Schleimsäure und schleimsaures Kali fällen Alaun nicht. Thonerdehydrat löst sich langsam in einer wässrigen siedenden Lösung von Schleimsäure zu einer sauren zusammenziehenden Flüssigkeit auf, aus welcher sich beim Erkalten neutrale schleimsaure Thonerde absetzt, die in siedendem Wasser fast unlöslich ist. Die überstehende Flüssigkeit giebt beim Abdampfen ein saures Salz in krystallinischen Krusten, die sich leicht in siedendem Wasser lösen und zusammenziehend schmecken.

Schleimsaures Zinkoxyd. Schwefelsaures Zinkoxyd wird durch Schleimsäure nicht gefällt.

Schleimsaures Kupferoxyd, $C_{12}H_8Cu_2O_{16} + Aq$. (bei 100°). Man erhält es durch Fällen einer Lösung von schleimsaurem Ammoniak mit schwefelsaurem Kupferoxyd. Es erscheint als bläuliches, in Wasser unlösliches Pulver.

Schleimsaures Eisenoxydul, $C_{12}H_8Fe_2O_{16} + 4$ Aq. (bei 100°). Wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit schleimsaurem Natron oder Ammoniak fällt, so erhält man ein weisses Pulver, das sich bei Zutritt der Luft nicht verändert. Beim Erhitzen bis auf 150—160° verwandelt sich das Salz in eine braune Masse, die an der Luft sich entzündet.

Schleimsaures Manganoxydul. Schwefelsaures Manganoxydul wird durch Schleimsäure nicht gefällt.

Schleimsaures Chromoxyd. Wenn man zweifach chromsaures Kali mit Schleimsäure behandelt, so erhält man nach Malaguti[1]) ein Salz von der Formel $KO, Cr_2O_3, C_{12}H_4O_{14} + 7$ Aq.

Schleimsaures Bleioxyd, $C_{12}H_8Pb_2O_{16} + 2$ Aq. (bei 100°). Man erhält es durch Fällen von essigsaurem Bleioxyd mit Schleimsäure. Es ist ein weisses, körniges, in Wasser unlösliches Pulver. Bei 100° enthält es noch Wasser, bei 150° aber wird es wasserfrei und nimmt eine zimmetbraune Färbung an.

Wenn man eine Lösung von Mucamid mit ammoniakalischem, essigsauren Bleioxyd zusammenbringt, so erhält man einen Nieder-

---

1) Malaguti, Compt. rend. XVI. p. 457.

schlag von ammoniakalischem, schleimsauren Bleioxyd, schleimsaures Blei-Plumbammoniumoxyd, $C_{12}H_8Pb(NH_3Pb) + 6$ Aq. Nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff, giebt dieses Salz Schwefelblei und saures, schleimsaures Ammoniak.

Mit schleimsaurem Ammoniak und basisch essigsaurem Bleioxyd erhält man ein- oder zweibasische, schleimsaure Bleisalze, die in Wasser unlöslich sind.

Schleimsaures Silberoxyd, $C_{12}H_8Ag_2O_{16}$ wird durch Fällen von salpetersaurem Silberoxyd mit schleimsaurem Ammoniak als weisser, käsiger Niederschlag erhalten.

In dem mit der veränderten Schleimsäure dargestellten Silbersalze fand Malaguti weniger Silber, als in dem gewöhnlichen schleimsauren Silberoxyd, woraus hervorzugehen scheint, dass die veränderte Schleimsäure sich von der gewöhnlichen Schleimsäure durch die Elemente des Wassers unterscheidet.

Schleimsaures Quecksilberoxydul. Salpetersaures Quecksilberoxydul wird durch Schleimsäure weiss gefällt.

Metallderivate der Zuckersäure. Zuckersaure Salze.

§ 685. Die Zuckersäure ist eben so wie die Schleimsäure eine zweibasische Säure; die zuckersauren Salze haben dieselbe Zusammensetzung, wie die schleimsauren Salze. Bei der trocknen Destillation verbreiten sie nicht den Geruch nach verbranntem Zucker.

Viele der unlöslichen zuckersauren Salze werden auf kaltem Wege in Form flockiger Niederschläge erhalten, die in der Wärme zu einer dicken Masse zusammenbacken, welche nur durch fortgesetztes Sieden völlig fest werden.

Die Zusammensetzung der zuckersauren Salze ist durch die Analyse von Thaulow und Heintz festgestellt worden.

§ 686. Zuckersaures Ammoniak. α) Das *neutrale Salz* wird als gummiähnliche Masse durch Uebersättigen der Zuckersäure mit Ammoniak und Abdampfen des Productes im leeren Raume über Schwefelsäure erhalten. Eine kalt bereitete Lösung dieses Salzes ist ohne Einwirkung auf Pflanzenfarben.

β) Das *saure Salz*, $C_{12}H_9(NH_4)O_{16}$. Wenn man die Lösung des vorstehenden Salzes erhitzt, so lange als sich Ammoniak ent-

wickelt, so setzen sich beim Erkalten vierseitige Prismen von zweifach zuckersaurem Ammoniak ab. Dieses Salz reagirt sauer und ist wenig löslich in Wasser; es ist jedoch etwas löslicher als das zweifach zuckersaure Kali.

Zuckersaures Kali. α) Das *saure Salz*, $C_{12}H_9KO_{16}$. Wenn man eine Lösung von 1 Th. Zuckersäure mit Kali sättigt und sodann 1 Th. Zuckersäure hinzusetzt, so erhält man beim freiwilligen Verdunsten der Flüssigkeit ein in vollkommen farblosen Nadeln oder schiefen, rhombischen Prismen krystallisirendes Salz. Dieses Salz ist wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, aus welchem es leicht krystallisirt. Es braucht zu seiner Auflösung 88—90 Th. Wasser von 6—8°. Beim Erhitzen bläht es sich bedeutend auf, ohne zu schmelzen und verkohlt endlich.

β) Das *neutrale Salz*, $C_{12}H_8K_2O_{16}$. Es bildet eine leicht lösliche Krystallkruste, die man durch Sättigen des vorstehenden Salzes mit Kali, Abdampfen bis zur Syrupsconsistenz und ruhiges Stehen lassen erhält.

Zuckersaures Natron. α) Das *saure Salz*. Wenn man eine sehr concentrirte Lösung von Zuckersäure mit kohlensaurem Natron sättigt und Essigsäure hinzusetzt, so erhält man eine Flüssigkeit, welche selbst bei starker Concentration kein zweifach zuckersaures Natron absetzt.

β) Das *neutrale Salz* wird nur in Form einer gummiartigen Masse erhalten.

Zuckersaurer Baryt. α) Das *neutrale Salz*, $C_{12}H_8Ba_2O_{16}$. Wenn man eine Lösung von zweifach zuckersaurem Natron mit Chlorbaryum mischt und überschüssiges Ammoniak hinzusetzt, so erhält man einen flockigen Niederschlag. Das nämliche Salz erhält man durch Fällen der Zuckersäure mit überschüssigem Barytwasser. Es ist sehr wenig löslich in Wasser.

β) Das *saure Salz*. Das neutrale Salz löst sich in Zuckersäure zu einer Flüssigkeit auf, die beim Abdampfen eine gummiartige Masse giebt.

Zuckersaurer Kalk. α) Das *neutrale Salz*, $C_{12}H_8Ca_2O_{16}$. Man erhält es als weissen Niederschlag, wenn man neutrales, zuckersaures Kali mit Chlorcalcium mischt. Dieses Salz ist in Wasser, besonders in siedendem, nicht unlöslich, und scheidet sich daraus beim Erkalten in mikroskopischen Krystallen ab.

β) Das *saure Salz*. Das neutrale Salz löst sich in Zuckersäure auf; aus der Lösung setzen sich Krystalle ab.

Zuckersaure Magnesia, $C_{12}H_8Mg_2O_{16} + 6$ Aq. Wenn man neutrales zuckersaures Kali mit schwefelsaurer Magnesia mischt, so bildet sich selbst in der Siedehitze kein Niederschlag, wenn man nicht die Flüssigkeit durch Abdampfen sehr concentrirt; wenn man aber Zuckersäure oder zweifach zuckersaures Kali mit überschüssiger Magnesia kocht, so erhält man ein wenig lösliches, krystallinisches Pulver von zuckersaurer Magnesia. Man kann dieses Salz aus heissem Wasser umkrystallisiren, in welchem es sich in kleiner Menge löst.

Zuckersaures Zinkoxyd, $C_{12}H_8Zn_2O_{16} +$ Aq. (bei 100°). Man erhält es entweder durch Auflösen von Zink in wässriger Zuckersäure, oder durch Fällen von neutralem, zuckersaurem Kali mit einem Zinksalz. Es ist ein weisses, in siedendem Wasser wenig lösliches Salz, das sich daraus krystallinisch absetzt.

Zuckersaures Kadmiumoxyd, $C_{12}H_8Cd_2O_{16}$. Ein weisses, in kaltem Wasser wenig, in siedendem etwas leichter lösliches Salz; man erhält es durch Fällen von neutralem, zuckersaurem Kali mit salpeter- oder schwefelsaurem Kadmiumoxyd. Bei Anwendung von siedenden Lösungen ist der Niederschlag krystallinisch.

Zuckersaures Eisen. *α*) Das *Oxydulsalz*. Wenn man Zuckersäure mit metallischem Eisen kocht, so löst sich letzteres unter Wasserstoffentwickelung auf, und die Lösung giebt beim Verdunsten eine nicht krystallisirbare, gummiartige Masse.

β) Das *Oxydsalz*. Zuckersäure löst Eisenoxydhydrat zu einer gelben Flüssigkeit auf. Die Lösung des zweifach zuckersauren Kalis löst gleichfalls Eisenoxyd auf; es ist aber schwierig, vermittelst eines Filters das Gemenge zu trennen.

Zuckersaures Kupferoxyd. Wenn man in der Kälte Kupferoxydhydrat mit überschüssiger Zuckersäure behandelt, so erhält man eine grüne Lösung; vermeidet man einen Ueberschuss der Säure, so entsteht ein grüner Niederschlag, der sich beim Sieden schwärzt. Das Wasser, mit welchem man den Niederschlag auswäscht, löst denselben nach und nach auf; die Lösung trocknet im Wasserbade zu einer amorphen Masse ein.

Zuckersaures Wismuthoxyd. Man erhält dieses Salz durch Fällen einer Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd in viel Wasser mit neutralem, zuckersaurem Kali. Es ist ein flockiger, in

Wasser unlöslicher Niederschlag. Die Analyse dieses Productes, das ein basisches Salz zu sein scheint, hat keine constanten Resultate gegeben.

Zuckersaures Bleioxyd, $C_{12} H_8 Pb_2 O_{16}$. Giesst man in eine Lösung von zweifach zuckersaurem Kali eine Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd in geringem Ueberschusse, und dampft man die Flüssigkeit bis zur Consistenz eines dicken Breies ab, so erhält man einen körnigen Niederschlag, welcher immer essigsaures Bleioxyd enthält. Wenn man die Lösung der Zuckersäure mit Bleioxyd kocht, so erhält man nur schwierig reines zuckersaures Bleioxyd.

Beim Sieden einer Lösung von salpetersaurem Bleioxyd mit neutralem zuckersaurem Kali, erhält man ein in Wasser fast unlösliches, krystallisirtes Salz, welches $C_{12} H_8 Pb_2 O_{16}$, $2\, N Pb O_6$ enthält. Diese Verbindung explodirt beim Erhitzen.

Zuckersaures Silberoxyd, $C_{12} H_8 Ag_2 O_{16}$. Man erhält es durch Mischen einer Lösung von neutralem, zuckersaurem Kali mit salpetersaurem Silberoxyd in Form eines weissen Niederschlages, der seine weisse Farbe beim Sieden beibehält, wenn die Flüssigkeit überschüssiges zuckersaures Kali enthält; es wird dabei krystallinisch. Dieser Niederschlag ist leicht löslich in Ammoniak und wird beim Sieden der ammoniakalischen Lösung leicht reducirt.

Methyl- und Aethylderivate der Schleimsäure. Schleimsäureäther.

§ 687. Die schleimsauren Aether sind schleimsaure Salze, in welchen das Metall durch Methyl oder Aethyl ersetzt worden ist:

Schleimsaures Methyloxyd

$$C_{16} H_{14} O_{16} = C_{12} H_8 (C_2 H_3)_2 O_{16} = C_{12} H_8 O_{14},\ 2\, C_2 H_3 O,$$

Aethyl-Schleimsäure

$$C_{16} H_{14} O_{16} = C_{12} H_9 (C_4 H_5) O_{16} = C_{12} H_8 O_{14},\ \left.\begin{matrix} C_4 H_5 O \\ H O \end{matrix}\right\},$$

Schleimsaures Aethyloxyd

$$C_{20} H_{18} O_{16} = C_{12} H_8 (C_4 H_5)_2 O_{16} = C_{12} H_8 O_{14},\ 2\, C_4 H_5 O.$$

§ 688. Schleimsaures Methyloxyd [1]), $C_{16} H_{14} O_{16}$. Man

1) Malaguti (1836), Ann. de Chim. et de Phys. LXIII. p. 86.

stellt es auf dieselbe Weise, wie das schleimsaure Aethyloxyd dar. Es ist fest, nicht flüchtig, farb- und geschmacklos; man kann es aus Wasser und Weingeist in Schuppen oder flachen, sechsseitigen Säulen krystallisirt erhalten. Es ist leicht löslich in siedendem Wasser, sehr wenig löslich in siedendem Alkohol. Es zersetzt sich bei 163°, bevor es schmilzt, und verwandelt sich dadurch in eine schwarze Flüssigkeit, die sich stark aufbläht und Kohlenwasserstoffe entwickelt.

§ 689. Aethyl-Schleimsäure, Weinschleimsäure, $C_{16} H_{14} O_{16}$ [1]). Bei der Darstellung des Schleimsäureäthers geschieht es bisweilen, dass die noch nicht ganz reine, wässrige Lösung desselben plötzlich nach Alkohol riecht, sauer wird und beim Verdunsten einen Rückstand liefert, welcher von dem Schleimsäureäther verschieden ist. Man reinigt diesen Körper durch wiederholtes Behandeln mit Weingeist von dem beigemengten Schleimsäureäther, löst ihn in Wasser und krystallisirt ihn zwei- bis dreimal um. Die Substanz ist rein, wenn ihre Lösung nicht mehr durch Ammoniak getrübt wird.

Die so erhaltene Aethyl-Schleimsäure ist weiss, von asbestähnlichem Ansehen und ist in kleinen, geraden, rhombischen Prismen krystallisirbar. Sie ist ziemlich leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, schmeckt sauer, schmilzt bei 190° unter Veränderung und nimmt ein glasartiges Ansehen an. Nach längerem Liegen wird die Masse jedoch wieder undurchsichtig und weich.

Das Ammoniaksalz, $C_{16} H_{13} (NH_4) O_{16}$ ist leicht löslich, geschmacklos und von schwach saurer Reaction. Die Auflösung desselben fällt Silber-, Blei-, Kupfer-, Baryt-, Strontiansalze. Kalksalze werden nur schwach, Zink- und Magnesiasalze nicht gefällt. Alle diese Niederschläge sind in Essigsäure löslich.

Kocht man die Lösung von Aethyl-Schleimsäure mit Silberoxyd, so wird unter Kohlensäureentwickelung ein Theil des Silberoxydes reducirt, während sich eine Silberverbindung bildet, welche bei Erhitzen explodirt.

1) Malaguti (1846), Compt. rend. XXII. p. 857; Pharm. Centralbl. 1846 p. 920.

Schleimsaures Aethyloxyd [1]), Schleimsäureäther, $C_{20}H_{18}O_{16}$. Zur Darstellung dieses Aethers löst man 1 Th. Schleimsäure in 4 Th. concentrirter Schwefelsäure in gelinder Wärme auf; sobald das Gemisch schwarz geworden ist, lässt man es erkalten und setzt 4 Th. Alkohol von 0,814 spec. Gewicht hinzu. Nach 24 Stunden ist die Flüssigkeit erstarrt; man rührt die Masse mit Alkohol zusammen und bringt sie auf ein Filter. Man erhält so eine krystallinische Masse, die man durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol reinigt.

Dieser Aether krystallisirt in vollkommen wasserhellen, vierseitigen Prismen, die anfangs geschmacklos sind, hintennach aber bitter schmecken, bei 150° schmelzen und bei 135° zu einer Krystallmasse erstarren. Durch stärkeres Erhitzen werden sie in Alkohol, Wasser, Kohlensäure, Essigsäure, Kohlenwasserstoff, Brenzschleimsäure und Kohle zerlegt.

Er ist unlöslich in Aether, leicht löslich in siedendem Alkohol, wenig löslich in kaltem; er ist leicht löslich in siedendem Wasser und setzt sich daraus beim Erkalten in vollkommen deutlichen Krystallen ab.

Durch die Alkalien wird er eben so wie jeder zusammengesetzte Aether zerlegt.

Durch Ammoniak wird er in Mucamid übergeführt.

Amid der Schleimsäure.

Zusammensetzung $C_{12}H_{12}N_2O_{12}$.

§ 690. Dieses Amid [2]) enthält die Elemente des schleimsauren Ammoniaks minus 4 At. Wasser:

$$C_{12}H_{12}N_2O_{12} = C_{12}H_8(NH_4)_2O_{16} - 4\,HO.$$

Der Schleimsäureäther verwandelt sich beim Zusammenbringen mit flüssigem Ammoniak sogleich in Mucamid.

Er ist eine weisse, in siedendem Wasser leicht lösliche Sub-

---

1) Malaguti (1836), Ann. de Chim. et de Phys. LXIII. p. 86; Liebig und Pelouze, Liebig's Ann. XIX. p. 258—260.

2) Malaguti (1846), Compt. rend. XXII. p. 854; Pharm. Centralbl. 1846 p. 919.

stanz, welche sich beim Erkalten in mikroskopischen Nadeln ausscheidet.

Er ist geschmacklos und unlöslich in Aether. Sein spec. Gew. ist bei 13,5° = 1,589. Mit Wasser zusammengebracht, verwandelt er sich bei 136—140° in schleimsaures Ammoniak.

Eine siedende Lösung von Mucamid giebt mit ammoniakalischem essigsauren Bleioxyd einen Niederschlag von ammoniakalischem schleimsauren Bleioxyd.

Eine gesättigte siedende Lösung von Mucamid giebt mit ammoniakalischem salpetersaurem Silberoxyd einen Silberspiegel.

Erwärmt man Mucamid auf 200°, so bräunt es sich, entwickelt bei 208° viel Wasser, erweicht und schmilzt bei 220°, wobei Wasser, dasselbe Amid, wie beim Erhitzen des schleimsauren Ammoniaks, etwas Brenzschleimsäure, Kohlensäure und kohlensaures Ammoniak entwickelt werden. Der Rückstand enthält Kohle und Paracyan.

Brenzschleimsäure.

Zusammensetzung: $C_{10} H_4 O_6 = C_{10} H_3 O_5, HO$.

§ 691. Man stellt die Brenzschleimsäure[1]) dar, indem man die Producte der trocknen Destillation der Schleimsäure im Wasserbade trocknet, und den Rückstand bei 140° sublimirt. Man reinigt das Sublimat durch Umkrystallisiren aus Wasser. 100 Th. Schleimsäure geben nur 5—7 Th. Brenzschleimsäure. Das rohe Product ist mit brenzlichem Oele und Essigsäure, jedenfalls von einer secundären Reaction herrührend, gemengt.

Die Brenzschleimsäure krystallisirt in langen, farblosen, glänzenden Blättchen, die bei 130° schmelzen und sich unzersetzt verflüchtigen. Sie löst sich in 28 Th. Wasser von 15° und in 4 Th. siedendem Wasser; in Alkohol ist sie leichter löslich.

Sie ist isomer mit der Brenzmekonsäure und unterscheidet sich von derselben durch folgende Eigenschaften: Die Brenzmekonsäure

---

1) Scheele (1780), Opuscul. II. p. 114; Houton-Labillardière, Ann. de Chim. et de Phys. IX. p. 365; Boussingault, ibid. LVIII. p. 106; Malaguti, ibid. LX. p. 200; LXIV. p. 279; LXX. p. 371; Compt. rend. XXII. p. 857; Pharm. Centralbl. 1846 p. 920; Stenhouse, Journ. für prakt. Chem. XXXII. p. 262.

färbt Eisenoxydsalze blutroth, die Brenzschleimsäure färbt diese Salze schmutzig grün; basisch essigsaures Bleioxyd wird durch Brenzschleimsäure, nicht aber durch Brenzmekonsäure gefällt; Brenzschleimsäure reducirt Silbersalze unter Gasentwickelung und Absatz eines schwarzen Pulvers, Brenzmekonsäure bildet einen Silberspiegel; beim Sieden eines Gemenges von Brenzschleimsäure, Alkohol und Schwefelsäure bildet sich ein Aether, mit Brenzmekonsäure dagegen nicht. Wasserfreie Citraconsäure ist gleichfalls mit der Brenzschleimsäure isomer.

Die Brenzschleimsäure wird durch Sieden mit Salpetersäure nicht verändert.

Metallderivate der Brenzschleimsäure. Brenzschleimsaure Salze.

§ 692. Die Brenzschleimsäure ist einbasisch und bildet Neutralsalze, deren Zusammensetzung durch folgende Formel ausgedrückt werden kann:

Brenzschleimsaure Salze $C_{10}H_3MO_6 = C_{10}H_3H_5, MO$.

Diese Salze sind besonders von Houton-Labillardière studirt worden.

Eine Auflösung von brenzschleimsaurem Kali wird durch Brom lebhaft unter Bildung eines schweren rothen Oeles angegriffen, während sich zugleich ein durchdringender Geruch entwickelt, den man auch bei der Einwirkung von Brom auf citraconsaures Kali bemerkt (Cahours).

Das Ammoniaksalz wird beim Abdampfen sauer und krystallisirt sodann.

Das Kalisalz erstarrt beim Abdampfen einer Lösung zu einer körnigen, zerfliesslichen, in Alkohol und Aether leicht löslichen Masse.

Das Natronsalz krystallisirt schwierig und zerfliesst weniger leicht als das Kalisalz.

Das Baryt-, Strontian- und Kalksalz bildet kleine, an der Luft unveränderliche Krystalle, die sich leichter in heissem, als in kaltem Wasser, nicht aber in Alkohol lösen.

Mit einem Magnesiasalz bildet sich auf Zusatz von brenzschleimsaurem Kali kein Niederschlag.

Das Zinksalz entsteht durch Auflösen von metallischem Zink in einer erwärmten wässrigen Lösung von Brenzschleimsäure; die Flüssigkeit erstarrt beim Abdampfen.

Das Nickelsalz bildet einen apfelgrünen Niederschlag.

Das Kupfersalz bildet kleine blaugrüne, in Wasser wenig lösliche Krystalle.

Das Eisenoxydulsalz ist leicht löslich und entsteht durch Auflösen von metallischem Eisen in der wässrigen Säure.

Das Bleisalz bildet sich nur mit basisch essigsaurem Bleioxyd; wahrscheinlich ist dieser Niederschlag ein basisches Salz. Neutrales essigsaures Bleioxyd wird weder durch freie Brenzschleimsäure, noch durch brenzschleimsaure Alkalien gefällt.

Wenn man eine Lösung von Brenzschleimsäure mit kohlensaurem Bleioxyd erhitzt, so erhält man eine neutrale Lösung, auf deren Oberfläche sich während des Abdampfens braune, durchsichtige, ölartige Tropfen bilden, bis endlich die ganze Masse auf diese Weise umgewandelt worden ist. Dieses Product ist brenzschleimsaures Bleioxyd; nach dem Erkalten ist es zuerst pechartig und zähe, wird aber dann hart und weiss.

Das Silbersalz, $C_{10} H_3 Ag O_6$ erhält man durch Auflösen von Silberoxyd in einer Lösung von Brenzschleimsäure; es krystallisirt in weissen Blättchen. Die Lösung dieses Salzes bräunt sich während des Abdampfens.

Das Quecksilberoxydulsalz ist ein weisser unlöslicher Niederschlag.

Aethylderivat der Brenzschleimsäure. Brenzschleimsäureäther.

§ 693. Brenzschleimsaures Aethyloxyd[1]), Brenzschleimsäureäther, $C_{10} H_3 (C_4 H_5) O_6 = C_{14} H_8 O_6$. Man erhält diesen Aether, indem man 10 Th. Brenzschleimsäure, 20 Th. Alkohol von 0,814 spec. Gew. und 5 Th. Salzsäure unter jedesmaligem Cohobiren bis zur Hälfte des Volumens destillirt. Man cohobirt 4—5 mal; nach der letzten Cohobation destillirt man so lange, bis

1) Malaguti (1837), Ann. de Chim. et de Phys. LXIV. p. 279; Lieb. Annal. XXV. p. 276; Journ. für prakt. Chem. XI. p. 228.

ein gefärbtes Destillat anfängt überzugehen; man mischt sodann das Destillat mit Wasser, wobei sich der Aether als ein zu krystallinischen Blättchen erstarrendes Oel abscheidet.

Die Krystalle werden durch Umkrystallisiren gereinigt.

Der Brenzschleimsäureäther krystallisirt bald in sechsseitigen, bald in achtseitigen oder vierseitigen Prismen; er ist farblos, fettig anzufühlen, von starkem Geruche und scharfem Geschmacke. Sein spec. Gew. = 1,297 bei 20°; er schmilzt bei 34°, siedet zwischen 208 und 210°; das specifische Gewicht seines Dampfes = 4,8. Er verändert sich beim längeren Aufbewahren. Durch Kali und durch Säuren wird er auf dieselbe Weise wie die übrigen Aether zersetzt. Kalk- und Barytwasser bewirken in seiner weingeistigen Lösung einen Niederschlag, der auf Zusatz von etwas Wasser wieder verschwindet.

Dieser Aether schmilzt in trocknem Chlorgas unter beträchtlicher Erhitzung, und es entwickelt sich, wenn die Substanzen trocken sind, keine Salzsäure. Man erhält als Endproduct eine vollkommen wasserhelle syrupdicke Flüssigkeit von starkem angenehmem Geschmacke und starkem Geruche, der sich nur allmälig entwickelt, aber lange anhält. Dieses Product enthält nach Malaguti $C_{14}H_8O_6$, $2\,Cl_2$. Seine Dichte = 1,496 bei 19,5°. Es lässt sich nicht unverändert destilliren. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether; an feuchter Luft verändert es sich. Siedendes Kali entwickelt Alkoholdämpfe, giebt aber kein brenzschleimsaures Salz.

Amid der Brenzschleimsäure.

Zusammensetzung: $C_{10}H_5NO_4$.

§ 694. Dieses Amid[1]) hat die Zusammensetzung von brenzschleimsaurem Ammoniak minus 2 At. Wasser:

$$C_{10}H_5NO_4 = C_{10}H_3(NH_4)O_6 - 2\,HO.$$

Es krystallisirt in quadratischen Säulen; schmeckt kaum zuckerartig und ist löslich in Alkohol, Aether und Wasser. Es schmilzt zwischen 130—132° unter Färbung und verkohlt bei stärkerem Erhitzen. Der überdestillirte Antheil ist braun; nach dem Entfärben mit Thierkohle zeigt es aber alle Kennzeichen der Reinheit.

1) Malaguti, Compt. rend. XXII. p. 854; Pharm. Centralbl. 1846 p. 820.

Malaguti beschrieb unter dem Namen *Pyromucamide biamidée* eine Substanz von eigenthümlicher Zusammensetzung; sie enthält nämlich $C_{10}H_6N_2O_2$, d. h. 1 At. Brenzschleimsäure plus 2 At. Ammoniak minus 4 At. Wasser. Man erhält sie neben andern Producten bei der trocknen Destillation des schleimsauren Ammoniaks oder des Mucamides; da es sich leicht in Wasser löst, so kann man es durch wiederholtes Umkrystallisiren leicht von der anhängenden Brenzschleimsäure befreien. Man erhält es oft in sechs- oder achtseitigen Schuppen, die zuckersüss schmecken. Es löst sich in Alkohol und Aether; und entwickelt nur beim Kochen mit Alkalien Ammoniak. Es schmilzt bei 150° und färbt sich dabei; es siedet bei 260° und zersetzt sich.

Es wäre von Interesse, das Studium dieses Körpers fortzusetzen.

Furfurol.

Zusammensetzung: $C_{10}H_4O_4$.

§ 695. Bei der Darstellung von Ameisensäure vermittelst eines Gemenges von Zucker oder Stärke, verdünnter Schwefelsäure und Mangansuperoxyd bildet sich eine ölartige Substanz, die zuerst von Döbereiner[1]) beobachtet und von diesem Chemiker künstliches Ameisenöl genannt worden ist. Diese Substanz bildet sich wie es scheint durch Oxydation des Zuckers oder der Stärke, denn:

$$\underbrace{C_{12}H_{10}O_{10}}_{\text{Stärke.}} + O_4 = 2\,CO_2 + \underbrace{C_{10}H_4O_4}_{\text{Furfurol.}} + 6\,HO.$$

Nach den Versuchen von Döbereiner, welche durch die von Cahours ihre Bestätigung fanden, erhält man dieses Product nicht, wenn Stärke und Zucker einfach mit verdünnter Schwefelsäure, ohne Zusatz von Mangansuperoxyd erhitzt wird; trotzdem behauptete

1) Döbereiner (1831), Ann. der Chem. und Pharm. III. p. 141; Archiv der Pharm. (2) LVIII. p. 1; Journ. für prakt. Chem. XLVI. p. 167; Stenhouse, Ann. der Chem. und Pharm. XXXV. p. 301; LXXIV. p. 278; Fownes, ibid. LIV. p. 52; Cahours, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXIV. p. 277; Ann. der Chem. und Pharm. LXIX. p. 82; Journ. für prakt. Chem. XLVI. p. 45; Pharm. Centralbl. 1849 p. 52; Babo, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXV. p. 100; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 626; Voelkel, ibid. LXXXV. p. 61.

Emmet[1]), es durch Destillation von Zucker, Stärke, Gummi oder Holz mit dergestalt verdünnter Schwefelsäure, dass keine Verkohlung der organischen Substanzen eintreten konnte, erhalten zu haben; so wie der Rückstand bis zur eintretenden Schwärzung concentrirt war, ging nur noch Ameisensäure über.

Es geht ferner aus den Untersuchungen von Stenhouse hervor, dass dieser ölartige Körper, welchen man jetzt allgemein Furfurol nennt (von *furfur*, Kleie, und *oleum*, Oel), sich stets bildet, wenn man verdünnte Schwefelsäure mit Kleie, Roggen- und Hafermehl, ausgepresstem Leinsamen, den holzigen Schalen der Cocosnüsse, Mahagoniholz etc. destillirt.

Es scheint demnach, dass die sogenannte incrustirende Substanz zur Bildung des Furfurols namentlich beiträgt. Man kann auch diese Substanzen mit Salzsäure behandeln; die Anwendung der Schwefelsäure ist aber vortheilhafter, weil in diesem Falle nur Furfurol übergeht.

Nach Völckel ist das Furfurol auch in den ölartigen Theilen enthalten, die man bei der trocknen Destillation des Zuckers erhält.

Die Darstellung des Furfurols ist sehr einfach: Man mischt in einer kleinen kupfernen Destillirblase 1 Kilogramm Mehl oder Kleie mit 1 Kilogr. Wasser und $^1/_2$ Kilogr. concentrirter Schwefelsäure und erhitzt das Gemenge, bis es vollkommen flüssig geworden ist. Sodann verbindet man eine Vorlage mit der Blase und erhitzt stärker.

Sobald sich schweflige Säure zu entwickeln beginnt, giesst man auf die Masse 500 Gr. Wasser und fährt fort, zu erhitzen, bis sich die schweflige Säure in grösserer Menge entwickelt. Man giesst das Destillat in die Blase zurück und erhitzt, bis ungefähr die Hälfte übergegangen ist, neutralisirt das Destillat mit Kalkhydrat und destillirt nochmals. Es geht sodann ein gelbes, schweres Oel über, von welchem man durch Rectification der zugleich mit übergegangenen wässrigen Flüssigkeit eine neue Quantität gewinnen kann. Man trocknet das Oel über Chlorcalcium und rectificirt es nochmals.

Cahours fand es für zweckmässig, bei dieser Darstellung die Menge der Schwefelsäure zu verringern. 6 Kilogr. Kleie, 5 Kilogr.

---

1) Emmet, Silliman's Journal XXXII. p. 140.

Schwefelsäure und 12 Liter Wasser gaben ihm 158 Gr. oder 2,6 Proc. Furfurol.

Das rohe Furfurol enthält immer Aceton in beträchtlicher Menge, ausserdem ein anderes, sehr leicht oxydirbares Oel, das sich schnell verharzt[1]). Man befreit es von diesen Körpern durch Rectification. Das aus Mahagoniholz dargestellte Furfurol ist reiner als das mittels Kleie oder Leinkuchen dargestellte (Stenhouse).

Nach neueren Versuchen von Babo bewirkt Chlorzink ebenso wie Schwefelsäure oder Salzsäure die Bildung von Furfurol aus Kleie, und giebt eine reichlichere Ausbeute, dass es auf das Furfurol weniger leicht zersetzend einwirkt. Er empfiehlt 15 Th. Kleie auf 5—6 Th. Chlorzink anzuwenden, sowie Wasser hinzuzusetzen, dass ein dicker Teig entsteht, und denselben zu destilliren, wo zuerst Wasser, dann Furfurol, später Salzsäure und eine feste Fettmasse (ein Gemenge von Margarinsäure mit einer geringen Menge eines Kohlenwasserstoffs) übergehen.

Das durch Leinwand geseihte Destillat wird mit Kali neutralisirt und mit Kochsalz gesättigt rectificirt, und das vom zugleich übergegangenen Wasser getrennte Furfurol über Chlorcalcium getrocknet und nochmals rectificirt; in dem abgeschiedenen Wasser ist noch etwas Furfurol enthalten, welches in Furfuramid verwandelt wird, um daraus das Furfurol darzustellen. 3 Kilogr. Kleie lieferten so 30—60 Gr. Furfurol und selbst zuweilen mehr.

Weder Stärkemehl, noch Pectin gaben mit Chlorzink Furfurol. Beim Erhitzen von Kleie mit Chlorcalcium bildete sich kein Furfurol, doch hält Babo es für wahrscheinlich, dass beim Erhitzen unter höherem Drucke es sich doch bilde.

§ 696 a. Frisch dargestellt bildet das Furfurol ein fast farbloses Oel, das sich an der Luft aber nach und nach verändert und endlich schwarz wird. In feuchtem Zustande scheint es weniger

---

1) Stenhouse gab diesem Oel den Namen Metafurfurol; sein Siedepunkt ist höher als der des Furfurols; bei der Destillation verwandelt es sich zum Theil in ein braunes Harz, welches die Eigenschaft hat, mit einigen Tropfen Salzsäure, Salpetersäure oder concentrirter Schwefelsäure gemischt, eine schöne rothe Farbe anzunehmen. Dieses Metafurfol giebt mit Ammoniak keine krystallisirbare Verbindung, sondern eine braune harzige Substanz; mit Salpetersäure bildet sich eine krystallisirbare, stickstoffhaltige Säure, die sich durch die Einwirkung von Salzsäure oder einer Lösung von Chlorkalk in Chloropikrin (§ 374) umwandelt.

veränderlich zu sein. Sein Geruch erinnert an den eines Gemenges von Zimmetöl und Bittermandelöl, ohne jedoch ebenso angenehm zu sein. Es färbt die Haut gelb. Sein spec. Gewicht = 1,168 bei 15,5°.

Es siedet bei 162,5° (Cahours, Fownes; bei 166° Stenhouse) und destillirt unverändert über. Seine Dampfdichte = 3,342—3,346 (Cahours).

Es löst sich leicht in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol.

Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte auf, ohne sich roth zu färben, wenn das angewendete Furfurol rein ist; in der Wärme verkohlt das Gemenge. Concentrirte Salzsäure verhält sich ähnlich. Salpetersäure greift es in der Wärme heftig an und bildet Oxalsäure, welche das einzige dabei entstehende Product zu sein scheint.

Chlor und Brom bilden mit dem Furfurol nur harzähnliche Producte.

Kali löst es langsam in der Kälte auf und bildet eine dunkelbraune Flüssigkeit, aus welcher Säuren eine harzähnliche Substanz fällen; diese Reaction geschieht in der Wärme schneller. Kalium wirkt beim Erhitzen heftig ein.

Die charakteristischste Reaction des Furfurols ist sein Verhalten zu Ammoniak; wird es nämlich mit Ammoniak mehrere Stunden lang sich selbst überlassen, so verwandelt es sich gänzlich in eine gelbliche und etwas krystallinische Masse von Furfuramid.

Das Furfurol löst sich auch in Methylamin und Aethylamin, ohne dass eine Reaction in der Kälte wahrzunehmen ist; wenn man aber erhitzt, so schwärzt sich die Flüssigkeit und es scheidet sich eine schwarze harzige Masse ab, die nur Spuren von Stickstoff enthält [1]).

§ 696 b. Fucusol, isomer mit Furfurol. Nach Stenhouse geben die Seealgen, namentlich *Fucus nodosus*, *F. vesiculatus*, *F. serratus* etc. beim Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure ein Oel von der Zusammensetzung des Furfurols, das sich von demselben aber durch mehrere Eigenschaften unterscheidet. Stenhouse nennt diesen Körper Fucusol; die Moose und Flechten scheinen diese Substanz ebenfalls zu bilden. Der Geruch, Geschmack und das specifische Gewicht beider Oele ist ziemlich gleich, der Siedepunkt des Fu-

1) Wurtz, Journ. für prakt. Chem. LII. p. 242.

cusols ist aber etwas höher (170—171°). Ihre Löslichkeit ist sehr verschieden: das Fucusol löst sich in 14 Th. Wasser bei 13°, während das Furfurol nur 11 Th. von der nämlichen Temperatur braucht; das Fucusol löst sich in 12 Th. concentrirtem Ammoniak von 13,5°, das Furfurol in 9 Th.

Das Fucusol [1]) unterscheidet sich ferner durch seine geringere Beständigkeit von dem Furfurol: Salzsäure färbt das Fucusol grün, Salpetersäure färbt es gelb; Schwefelsäure färbt es grünlichbraun.

Mit Ammoniak bildet das Fucusol das Fucusamid, welches isomer ist mit dem Furfuramid und dieselben Derivate giebt.

Ammoniakderivate des Furfurols.

§ 697. Man kennt zwei isomere Verbindungen, welche durch die Einwirkung von Ammoniak auf Furfurol entstehen, nämlich das Furfuramid und das Furfurin. Diese beiden Producte enthalten die Elemente von 3 At. Furfurol, plus 2 At. Ammoniak, minus 6 At. Wasser:

$$\underbrace{C_{30}H_{12}N_2O_6}_{\text{Furfuramid und Furfurin.}} = 3\ \underbrace{C_{10}H_4O_4}_{\text{Furfurol.}} + 2\ NH_3 - 6\ HO.$$

Das Furfuramid bildet sich direct aus Furfurol und Ammoniak; durch die Einwirkung von Säuren bildet sich wieder Furfurol und Ammoniak. Das Furfurin ist das Product einer Andersgruppirung der Moleküle des Furfuramids bei Gegenwart von Alkalien.

§ 698. Furfuramid, $C_{30}H_{12}N_2O_6$. Das Product der Einwirkung von Ammoniak auf Furfurol ist in Wasser vollständig unlöslich. Man bringt es auf ein Filter, und nachdem alles Ammoniak abgelaufen ist, trocknet man es im leeren Raume über Schwefelsäure.

Das Furfuramid [2]) ist blassgelb, fast weiss; im trocknen Zustande ist es fast geruchlos; es ist unlöslich in kaltem Wasser, sehr

---

1) Stenhouse (1850), Ann. der Chem. und Pharm. LXXIV. p. 278; Pharm. Centralbl. 1850 p. 627; Liebig und Kopp's Jahresber. 1850 p. 513.

2) Fownes (1845), Ann. der Chem. und Pharm. LIV. p. 52; Pharm. Centralblatt 1845 p. 367.

leicht löslich in Alkohol und Aether. Aus seiner warm gesättigten alkoholischen Lösung setzen sich dünne kurze Nadeln ab. Man erhält es jedoch reiner und weisser, wenn man zu einer wässrigen Lösung von Furfurol Ammoniak setzt; es setzt sich alsdann nach mehreren Tagen daraus ab.

Siedendes Wasser und selbst siedender Alkohol zersetzen es allmälig in Ammoniak und in Furfurol. Dieselbe Umwandelung geht auch, obgleich weit langsamer, bei gewöhnlicher Temperatur in einer feuchten Atmosphäre vor sich.

Beim Erhitzen schmilzt es, entzündet sich, brennt mit russender Flamme unter Zurücklassung eines kohligen Rückstandes. Die Säuren zersetzen es augenblicklich unter Bildung von Ammoniaksalz und Furfurol.

Die Einwirkung der Alkalien auf das Furfuramid ist eine sehr merkwürdige. Beim Sieden mit verdünnter Kalilösung, löst es sich ohne die geringste Ammoniakentwickelung auf; beim Erkalten setzen sich aus der Flüssigkeit weisse seideglänzende Nadeln einer Base — Furfurin — ab, welche dieselbe Zusammensetzung hat, wie das Furfuramid.

Eine weingeistige Lösung von Furfuramid verwandelt sich durch Schwefelwasserstoff in geschwefeltes Furfurol (Thiofurfol).

Das mit dem Furfurol isomere Fucusol bildet mit Ammoniak das mit dem Furfuramid isomere Fucusamid; letzteres ist unbeständiger als das Furfuramid, verhält sich übrigens gegen Kali und Schwefelwasserstoff genau wie dieses.

§ 699. Furfurin, $C_{30}H_{12}N_2O_6$. Nach Fownes [1]) erhält man das Furfurin in reiner Gestalt auf folgende Weise: Im leeren Raume getrocknetes Furfurolamid wird in ein grosses Volumen verdünnter, siedender Kalilauge eingetragen und damit 10—15 Minuten lang gekocht; das Furfurin scheidet sich während des Kochens als schweres, gelbliches Oel ab, welches sich beim Erkalten der Flüssigkeit zu Boden setzt und zuletzt krystallinisch erstarrt. Man wäscht es auf einem Filter mit kaltem Wasser und löst es darauf in einer grossen Menge verdünnter siedender Oxalsäure.

Beim Erkalten der heiss filtrirten Flüssigkeit scheiden sich dun-

1) Fownes a. a. O. und Bertagnini (1853), Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVIII. p. 127.

kelgefärbte Krystalle von unreinem, zweifach oxalsaurem Furfurin aus, welche auf einem Filter gewaschen und gepresst, darauf wieder in heissem Wasser gelöst und mit gereinigter Thierkohle behandelt werden. Die siedend heiss filtrirte Lösung lässt sodann jenes Salz in weissen, reinen Krystallen fallen, aus deren verdünnter Auflösung in einer reichlichen Menge siedenden Wassers man durch Zusatz von Ammoniak die Base rein und farblos erhält.

Bertagnini stellte das Furfurin dar, indem er Furfuramid eine halbe Stunde lang auf 110—120° erhitzte. Durch Auflösen der so entstandenen braunen Masse in Alkohol und Zusatz von überschüssiger Oxalsäure erhält man ein Salz mit allen Eigenschaften des zweifach oxalsauren Salzes, aus welchem man das Furfurin darstellt. Die Leichtigkeit, mit der das Furfuramid zu Furfurin wird, gestattet, diese Base direct aus dem Furfurol darzustellen. Man braucht nur in, auf 110—120° erhitztes Furfurol trocknes Ammoniakgas einzuleiten; das Furfurol bräunt sich und nach einer halben bis ganzen Stunde ist es in Furfurin umgewandelt.

Das Furfurin krystallisirt aus siedendem Wasser in feinen, weissen, seideglänzenden, dem Caffeïn sehr ähnlichen Nadeln. Es besitzt nur sehr wenig Geschmack; seine Salze schmecken aber sehr bitter; es ist ohne Geruch.

Die Krystalle sind dem geraden, rhombischen Systeme angehörig, $\infty P . \infty \bar{P} \infty . \breve{P} \infty$ ($\infty P : \infty P = 72^0\ 33'$; Makrodiagonale : Brachydiagonale : Hauptaxe = 1 : 0,7338 : 0,4792; Spaltbarkeit parallel dem brachydiagonalen Hauptschnitt [1]).

Das Furfurin schmilzt bei einer Temperatur, die weit unter dem Siedepunkte des Wassers liegt, zu einer fast farblosen, ölartigen Flüssigkeit, die beim Erkalten fest und krystallinisch wird. Beim starken Erhitzen an der Luft entzündet es sich und brennt mit russender Flamme unter Zurücklassung von einer Spur Kohle.

Das Furfurin löst sich in etwa 135 Th. siedendem Wasser; beim Erkalten setzt es sich aber fast vollständig aus der Lösung ab. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich; aus der weingeistigen

---

1) Dauber, Ann. der Chemie und Pharm. LXXIV. p. 204; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1850 p. 438.

Lösung setzt es sich beim freiwilligen Verdunsten in sehr schönen, seideglänzenden Krystallen ab; die Lösung reagirt alkalisch.

Es bildet sich kein Thiofurfol, wenn man durch eine weingeistige Lösung des Furfurins längere Zeit einen Strom Schwefelwasserstoffgas leitet.

§ 700. Die Furfurinsalze werden leicht durch Auflösen von Furfurin in Säuren dargestellt; letztere werden durch Furfurin vollständig neutralisirt. Durch Alkalien wird daraus das Furfurin wieder abgeschieden.

Die Furfurinsalze werden durch Eisen-, Kupfer-, Silber-, Kalk- und Barytlösungen nicht gefällt; das salzsaure Furfurin wird aber durch Quecksilberchlorid weiss und durch Platinchlorid gelb gefällt. Galläpfeltinktur fällt die Furfurinsalze nicht.

Aus einer Salmiaklösung treibt das Furfurin beim Sieden das Ammoniak aus.

Das salzsaure Furfurin, $C_{30}H_{12}N_2O_6$, HCl + 2 Aq. wird durch Sättigen von verdünnter Salzsäure mit Furfurin in der Wärme erhalten. Dieses Salz ist vollkommen neutral und bildet seideglänzende Nadelbüschel, welche dem salzsauren Morphin ähnlich sind. Es ist leicht löslich in Wasser, weniger leicht löslich in überschüssiger Salzsäure.

Das chlorplatinsaure Furfurin, $C_{30}H_{12}N_2O_6$, HCl, $PtCl_2$ setzt sich als hellgelber, krystallinischer Niederschlag ab; es verändert sich in der Wärme. Aus Alkohol krystallisirt es in langen, dünnen Nadeln.

Das überchlorsaure Furfurin bildet lange, sehr dünne, zerbrechliche, glasglänzende, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Prismen. Sie werden bei 60° undurchsichtig und schmelzen zwischen 150—160° zu einer wasserhellen Flüssigkeit. Sie enthalten 4,09 Proc. Krystallwasser. Ihre Form gehört dem rhombischen Systeme an. Gewöhnliche Combination $\infty P . \infty \bar{P} \infty . \breve{P} \infty$. Neigung der Flächen $\infty P : \infty P = 72^\circ 33'$. — Werthe der Axen a:b:c (Hauptaxe) = 1:0,7338:0,4792. Spaltbarkeit parallel $\infty \breve{P} \infty$.

Das salpetersaure Furfurin, $C_{30}H_{12}N_2O_6$, NHO_6 bildet harte, durchscheinende, in Wasser leicht, in überschüssiger Salzsäure wenig lösliche Krystalle; sie verwittern an der Luft. Die

sich aus Weingeist absetzenden Krystalle sind bestimmbar; sie gehören dem rhombischen Systeme an. Gewöhnliche Combination $P . \breve{P}\infty . \infty\bar{P}\infty, \infty\breve{P}3, \infty\breve{P}^3/_2$ (Endkantenwinkel von P = 144° 16′ und 135° 18′; Seitenkantenwinkel von P = 58° 44′; $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$ im brachydiagonalen Hauptschnitte = 141° 20′; Spaltbarkeit parallel $\infty\bar{P}\infty$ sehr vollkommen [1]).

Das neutrale oxalsaure Furfurin krystallisirt in büschelförmig gruppirten Nadeln.

Das saure Salz, $C_{30}H_{12}N_2O_6, C_4H_2O_8$ ist in der Kälte wenig löslich; aus einer warm bereiteten Lösung krystallisirt es aber mit Leichtigkeit. Es bildet farblose Tafeln, deren Lösung sauer reagirt.

Das essigsaure Furfurin ist leicht löslich und krystallisirt nur schwierig.

§ 701. Mit dem Namen Fucusin bezeichnet Stenhouse eine mit dem Furfurin isomere Base, die man durch Behandeln des mit dem Furfuramid isomeren Fucusamid mit siedendem Kali oder Natron erhält. Es bildet sich eine plastische Masse ohne scheinbare Krystallisation, die aus einem Gemenge von Fucusin und einer harzähnlichen Substanz besteht. Dieses Product lässt sich nicht auf ähnliche Weise wie das Furfurin reinigen. Es giebt beim Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln nichts Krystallisirtes. Da aber seine Salze, namentlich das salpetersaure Fucusin leicht krystallisiren, so digerirt man das plastische Product bei gelinder Wärme mit Salpetersäure, und krystallisirt die so erhaltenen Krystalle des salpetersauren Salzes aus siedendem Wasser um. Aus der Lösung dieses Salzes wird das Fucusin durch Ammoniak in kleinen, sternförmig gruppirten Blättchen gefällt. Das Fucusin unterscheidet sich von dem Furfurin schon durch das Aussehen, aber auch durch seine Löslichkeit, welche nur halb so gross ist, so dass, wenn man eine Lösung von Furfurin in siedendem Wasser erkalten lässt, sich die Base sogleich in langen Nadeln ausscheidet, während eine ebenso dargestellte Fucusinlösung sich beim Erkalten trübt und erst nach mehrstündigem Stehen Krystalle absetzt.

---

1) Miller, Ann. der Chem. und Pharm. LXXIV. p. 293; Liebig u. Kopp's Jahresbericht 1850 p. 512.

§ 702. Die Fucusinsalze haben dieselbe Zusammensetzung wie die entsprechenden Furfurinsalze; sie unterscheiden sich jedoch in ihren Eigenschaften von einander.

Das chlorplatinsaure Fucusin unterscheidet sich namentlich durch das Ansehen von der entsprechenden Furfurinverbindung; es setzt sich nämlich aus Weingeist in breiten vierseitigen Prismen ab, während die letztere in dünnen Nadeln krystallisirt.

Das salpetersaure Fucusin krystallisirt in demselben Systeme wie das salpetersaure Furfurin, die Winkel sind aber nicht genau dieselben [1]). Gewöhnliche Combination $\infty P . \infty \breve{P} \infty . P . \bar{P} \infty$. ($\infty P : \infty P = 95^0\ 42'$, $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty$ im makrodiagonalen Hauptschnitte $= 116^0\ 0'$; Endkantenwinkel von $P = 136^0\ 12'$ und $119^0\ 18'$; Seitenkantenwinkel von $P = 71^0\ 0'$; Spaltbarkeit parallel $\infty \breve{P} \infty$ sehr vollkommen, weniger parallel $\bar{P} \infty$ und P).

Das saure oxalsaure Fucusin krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, die sich wenig in kaltem Wasser, sehr leicht in siedendem Wasser und Alkohol lösen.

Geschwefelte und geselente Derivate des Furfurols [2]).

§ 703. Geschwefeltes Furfurol, Thiofurfol, $C_{10}H_4O_2S_2$. Dieses Product bildet sich, wenn man Ammoniumsulfhydrat auf eine Lösung von Furfurol einwirken lässt. Man erhält es ferner durch Behandeln einer weingeistigen Lösung von Furfuramid mit Schwefelwasserstoff; ist diese Lösung verdünnt und der Strom Schwefelwasserstoffgas ein sehr langsamer, so scheidet sich nach einiger Zeit ein anscheinend krystallinisches, weisses Pulver aus; ist die Lösung dagegen warm und concentrirt und der Gasstrom ein starker, so setzt sich das geschwefelte Furfurol als harzähnliche Masse ab.

---

1) Miller a. a. O.

2) Cahours (1848), Ann. de Chem. et de Phys. (3) XXIV. p. 281.

Das geschwefelte Furfurol schmilzt in der Wärme und verbreitet einen starken, unangenehmen Geruch; beim Erhitzen an der Luft, verbrennt es mit bläulicher, etwas russender Flamme unter Entwickelung von schwefliger Säure; bei der trocknen Destillation zersetzt es sich vollständig unter Bildung einer krystallisirten Substanz $C_{18}H_8O_4$ nach folgender Gleichung:

$$2\,C_{10}H_4O_2S_2 = 2\,CS_2 + C_{18}H_8O_4.$$

Dieses Product erscheint, nachdem es ein- oder zweimal aus Alkohol umkrystallisirt worden ist, in langen, farblosen oder schwach gelblich gefärbten, stark glänzenden Nadeln. Diese Krystalle sind hart und leicht zu pulvern. Sie sind unlöslich in kaltem Wasser, in kleiner Menge löslich in siedendem. In Alkohol sind sie, besonders in der Wärme leicht löslich, ebenso in Aether. Ihre weingeistige Lösung verändert sich allmälig an der Luft und färbt sich dabei braun. Salpetersäure verwandelt sie in Oxalsäure.

§ 704. Geselentes Furfurol, $C_{10}H_4O_2Se_2$. Selenwasserstoff verhält sich gegen eine weingeistige Lösung von Furfuramid analog dem Schwefelwasserstoff; die helle Flüssigkeit trübt sich und setzt eine harzähnliche, sehr veränderliche Substanz, das geselente Furfurol ab. —

VIII. *Mekonsäuregruppe.*

§ 705. In dieser Gruppe findet sich die Mekonsäure und ihre Derivate die Komensäure und Pyromekonsäure. Der Zusammenhang dieser Verbindungen mit anderen in Reihen gebrachten Gruppen ist noch nicht ermittelt, wenn man nicht in der Essigsäure einen Zusammenhang finden will, die sich beim Erhitzen der Mekonsäure bildet.

Die Komensäure und die Pyromekonsäure unterscheiden sich von der Mekonsäure nur durch die Elemente der Kohlensäure:

$$\underbrace{C_{14}H_4O_{14}}_{\text{Mekonsäure.}} = 2\,CO_2 + \underbrace{C_{12}H_4O_{10}}_{\text{Komensäure.}}$$

$$C_{12}H_4O_{10} = 2\,CO_2 + \underbrace{C_{10}H_4O_6}_{\text{Pyromekonsäure.}}$$

Die Formeln der Hauptglieder der Mekonsäuregruppe sind:

Mekonsäure	$C_{14} H_4 O_{14}$,
Amid der Mekonsäure	$C_{14} H_5 N O_{12}$,
Komensäure	$C_{12} H_4 O_{10}$,
Amid der Komensäure	$C_{12} H_5 N O_8$,
Pyromekonsäure	$C_{10} H_4 O_6$.

Mekonsäure.

Zusammensetzung: $C_{14} H_4 O_{14} + 6 Aq. = C_{14} H' O_{11}, 3 HO + 6 Aq.$

§ 706. Diese Säure wurde von Sertürner zugleich mit dem Morphin entdeckt, mit welchem sie in dem Morphin verbunden vorkommt. Die Eigenschaften und die Umwandelungen der Mekonsäure sind von Robiquet untersucht worden; ihre Zusammensetzung hat Liebig bestimmt [1]).

Bis jetzt ist die Mekonsäure nur in dem Opium, und in einigen Varietäten desselben selbst nur spurenweise gefunden worden. Nach Choulant enthalten die Mohnhäupter unserer Gegenden keine Mekonsäure.

Man erhält diese Säure nach einem von Robiquet angegebenen und von Gregory abgeänderten Verfahren. Man zieht das vorher zerkleinerte Opium mit warmem Wasser (von 38°) aus, sättigt die freie Säure des Extractes mit gröblich gepulvertem Marmor und verdampft die Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz.

Man setzt zu der Flüssigkeit eine concentrirte Lösung von Chlorcalcium im Ueberschusse, lässt einige Minuten sieden und sodann erkalten. Der mekonsaure Kalk scheidet sich dabei, und zwar um so vollständiger ab, je concentrirter die Flüssigkeit war; man verdünnt die Flüssigkeit mit Wasser, bringt den Niederschlag auf ein Filter

---

1) Sertürner, Trommsdorff's neues Journ. XIII. p. 1, 234; XIV. p. 1, 47; Gilbert's Annal. LV. p. 72; LVII. p. 183; LXIV. p. 65; Seguin, Ann. de Chim. XCII. p. 228; Choulant, Gilbert's Annal. LVI. p. 349; Robiquet, Ann. de Chim. et de Phys. V. p. 282; A. Vogel, Schweigger's Journ. XX. p. 196; Merck, Magaz. für Pharmaz. XV. p. 147; Liebig, Annal. der Chemie und Pharm. VII. p. 237; XXVI. p. 115; Gregory, ibid. XXIV. p. 43; How, ibid. LXXXIII. p. 350.

und presst ihn aus. Die abgelaufene Flüssigkeit dient zur Darstellung des Morphins.

1 Th. des so erhaltenen mekonsauren Kalkes wird in 20 Th. fast siedend heissem Wasser zertheilt, 3 Th. gewöhnliche Salzsäure hinzugesetzt, die Flüssigkeit umgerührt und erhitzt, in der Weise jedoch, dass die Flüssigkeit erst dann siedet, wenn aller mekonsaure Kalk aufgelöst ist. Beim Erkalten setzt sich aus der Flüssigkeit saurer mekonsaurer Kalk ab; der Absatz wird auf einem Tuch gesammelt und ausgepresst. Das Kalksalz wird mit einem gleichen Gewicht warmem Wasser angerührt, eine der vorher angewendeten gleiche Quantität Salzsäure hinzugesetzt, und die Flüssigkeit erhitzt, damit das Kalksalz sich auflöse. Aus der Flüssigkeit setzen sich beim Erkalten Krystalle von Mekonsäure ab, die man mit etwas kaltem Wasser abspült und sodann auspresst. Das so erhaltene Product ist keineswegs rein und enthält ausser Farbstoffen gewöhnlich noch etwas Kalk. Um sie zu reinigen, löst man sie in $^4/_5$ der Menge des früher angewendeten Wassers in der Wärme auf und setzt zu der klaren Lösung $^2/_3$ der Menge der vorher angewendeten Salzsäure. Dieser Säurezusatz hat nicht allein zum Zweck, den Kalk aufgelöst zu halten, sondern auch vollständiger die Abscheidung der Mekonsäure zu bewirken. Man zertheilt die gewöhnlich noch gefärbten Krystalle in der 3—4fachen Gewichtsmenge Wasser, sättigt die Lösung mit Kali, erhitzt, damit Alles aufgelöst werde und lässt erkalten; die Flüssigkeit erstarrt dabei zu einem Brei, den man auspresst und darauf in sehr wenig siedendem Wasser löst. Die sich beim Erkalten der Lösung abscheidenden Krystalle werden von Neuem ausgepresst. Die in der Mutterlauge aufgelöst zurückgebliebene Mekonsäure kann durch Salzsäure ausgefällt werden.

Das auf die angegebene Weise erhaltene vollkommen weisse mekonsaure Kali löst man in 16 Th. heissem Wasser und setzt zu der Lösung 2—3 Th. Salzsäure. Aus der Flüssigkeit setzt sich beim Erkalten saures mekonsaures Kali ab, das man in 16 Th. heissem Wasser löst und mit 2—3 Th. Salzsäure zersetzt; auf diese Weise erhält man vollkommen reine Mekonsäure.

Nach How ist es vortheilhafter bei der Darstellung der Mekonsäure zur Auflösung der rohen Säure Ammoniak anstatt des Kali anzuwenden. Das Ammoniaksalz krystallisirt sehr leicht; man erhält es weit leichter farblos, als das Kalisalz. Die Anwendung des

Ammoniaks gestattet auch zu gewissen Zwecken die stark gefärbten Mutterlaugen zu verwerthen, die oft noch viel Mekonsäure enthalten.

Bei den vorstehenden Darstellungsarten ist es anzurathen, für alle Filtrationen Leinwand anzuwenden, oder wenn man sich des Papiers bedient, muss man vorher die Filter mit Salzsäure waschen, damit alles Eisen hinweg genommen werde, welches die Mekonsäure roth färben würde.

Man kann auch sogleich Ammoniak zu dem wässrigen Extract des Opiums setzen, um das Morphin auszufällen, und sodann Chlorcalcium zu der Flüssigkeit setzen, um mekonsauren Kalk abzuscheiden; das Ammoniak schlägt aber stets eine gewisse Menge Mekonsäure als Kalksalz nieder.

§ 707. Die Mekonsäure krystallisirt in sanft anzufühlenden perlmutterglänzenden Blättchen, die scharf und zusammenziehend schmecken; zuweilen erhält man sie auch in Nadeln, die unter dem Mikroskop die Form gerader, rhombischer Prismen zeigen. Sie enthält 21,5 Proc. = 6 At. Krystallwasser, welches sie vollständig bei 120° verliert; sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in 4 Th. siedendem Wasser; sie löst sich in Alkohol und in kleiner Menge auch in Aether.

Die wässrige Lösung der Mekonsäure lässt sich nicht längere Zeit unverändert kochen; sie zersetzt sich und färbt sich dabei.

Die geringste Menge von Mekonsäure lässt sich durch die rothe Färbung erkennen, welche Eisenoxydsalze dieser Säure ertheilen. Diese Färbung ähnelt der mit Schwefelcyanverbindungen erhaltenen; sie verschwindet nicht durch verdünnte Säuren, selbst wenn man bis zum Sieden erhitzt; sie widersteht aber der Einwirkung des Goldchlorids, während die mit Schwefelcyanverbindungen entstandene rothe Färbung durch Goldchlorid zerstört wird (Vogel).

Die unterchlorigsauren Alkalien machen die in einer Mekonsäurelösung durch Eisenoxydsalze bewirkte rothe Färbung verschwinden. Durch gewisse reducirende Agentien wie durch Schwefelwasserstoff geschieht die Entfärbung langsamer; sie kommt aber auf Zusatz von Eisenchlorid wieder zum Vorschein.

Dieselbe rothe Färbung beobachtet man mit Eisenoxydsalzen und zwei Säuren (der Komensäure und Pyromekonsäure), welche aus der Mekonsäure sich bilden.

Es ist oben angegeben worden, dass eine wässrige Lösung der Mekonsäure beim Sieden zersetzt werde: es entwickelt sich in diesem Falle Kohlensäure und es bildet sich Komensäure:

$$\underbrace{C_{14}H_4O_{14}}_{\text{Mekonsäure.}} = 2\,CO_2 + \underbrace{C_{12}H_4O_{10}}_{\text{Komensäure.}}.$$

Ein Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure zu der siedenden Flüssigkeit beschleunigt die Zersetzung bis zum Aufbrausen.

Die feste Mekonsäure erleidet bei 200° die nämliche Zersetzung. Bei noch höherer Temperatur verwandelt sich die gebildete Komensäure in Kohlensäure und Pyromekonsäure, welche letztere in glänzenden Blättchen sublimirt:

$$\underbrace{C_{12}H_4O_{10}}_{\text{Komensäure.}} = 2\,CO_2 + \underbrace{C_{10}H_4O_6}_{\text{Pyromekonsäure.}}.$$

Die Pyromekonsäure wurde früher für sublimirte Mekonsäure gehalten.

Durch Salpetersäure wird die Mekonsäure heftig unter Bildung von Oxalsäure und Cyanwasserstoffsäure angegriffen.

Beim Sieden mit starker Kalilauge giebt die Mekonsäure oxalsaures und kohlensaures Kali, sowie eine braune Substanz.

Chlor und Brom greifen die Mekonsäure heftig an; es entweicht Kohlensäure und man erhält Chlorkomensäure oder Bromokomensäure (§ 725) oder als secundäres Product Oxalsäure.

Metallderivate der Mekonsäure. Mekonsaure Salze.

§ 708. Die Mekonsäure ist eine dreibasische Säure und bildet drei verschiedene Arten von Salzen:

Mekonsaure Salze mit 3 Atomen Base

$$C_{14}HM_3O_{14} = C_{14}HO_{11},\ 3\,MO,$$

Mekonsaure Salze mit 2 Atomen Base

$$C_{14}H_2M_2O_{14} = C_{14}HO_{11},\ \left.\begin{matrix}2\,MO\\ HO\end{matrix}\right\},$$

Mekonsaure Salze mit 1 Atom Base

$$C_{14}H_3MO_{14} = C_{14}HO_{11},\ \left.\begin{matrix}MO\\ 3\,HO\end{matrix}\right\}.$$

Die Salze mit 1 oder 2 At. Base sind farblos, vorausgesetzt, dass die Base nicht gefärbt sei. Die Salze mit 3 At. Base bilden im Allgemeinen gelbe Niederschläge; die Mekonsäure nimmt auch eine gelbe Färbung an, wenn sie mit überschüssigem Alkali erhitzt wird.

Die Mekonsäure wird aus ihren Salzen durch Essigsäure nicht gefällt; viele in Wasser unlösliche mekonsaure Salze lösen sich leicht in Essigsäure auf.

Gleich der Mekonsäure werden auch die mekonsauren Salze durch Eisenoxydsalze roth gefärbt.

Die Zusammensetzung der mekonsauren Salze ist von Liebig, Stenhouse und How ermittelt worden.

§ 709. Mekonsaures Ammoniak. α) *Neutrales dreibasisches Salz*; vierseitige Prismen, die sich in $1^1/_2$ Gewichtstheilen Wasser lösen.

β) *Saures zweibasisches Salz*, $C_{14}H_2(NH_4)_2O_{14}$ (bei 100°). Wenn man Mekonsäure im Wasserbade mit ungefähr 2 Gewichtstheilen Wasser erhitzt und Ammoniak hinzusetzt, bis sich Alles aufgelöst hat, so krystallisirt das zweibasische Salz nach dem Erkalten in sauer reagirenden, feinen, strahligen Nadeln.

Die Krystalle scheinen verschiedene Mengen von Krystallwasser zu enthalten; das bei 100° getrocknete Salz ist sehr hygroskopisch.

Eine wässrige Lösung von saurem mekonsaurem Ammoniak lässt sich ohne Veränderung bis zum Sieden erhitzen; wenn man aber vorher Ammoniak hinzugesetzt hat, so zersetzt sie sich und es bildet sich komenaminsaures Ammoniak (§ 730).

γ) *Saures einbasisches Salz*, $C_{14}H_3(NH_4)O_{14} + 2$ Aq. Wenn man durch eine Lösung des vorstehenden Salzes Chlorgas leitet, so setzen sich harte Krystallkörner des einbasischen Salzes ab. Sie sind wenig löslich in kaltem Wasser. Sie werden aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Diese Krystallkörner erscheinen unter dem Mikroskop als aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehend; sie verlieren bei 100° 7,65 Proc. = 2 At. Wasser.

Die Mutterlaugen von der Darstellung dieses Salzes geben beim Abdampfen Krystalle von Chloromekonsäure; die letzten Mutterlaugen geben Oxalsäure.

Mekonsaures Kali. α) *Neutrales dreibasisches Salz*; es bildet sich auf Zusatz von überschüssigem Kali zu dem zweibasischen Salze; wenn es mit Kali bis zum Sieden erhitzt wird, so er-

starrt es nach dem Erkalten zu einem Brei von oxalsaurem Kali, gemengt mit kohlensaurem Kali und einer braunen Substanz.

β) Saures zweibasisches Salz, $C_{14} H_2 K_2 O_{14}$ (bei 100°). Seideglänzende Nadeln, die sich auf Zusatz von Kalilauge zu einer Lösung von mekonsaurem Kalk bilden; sie sind wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in warmem.

γ) Saures einbasisches Salz. Glänzende Nadeln, die sich bilden, wenn man eine Lösung von zweibasisch mekonsaurem Kali mit einer zur vollständigen Neutralisation unzureichenden Menge Salzsäure behandelt.

Mekonsaures Natron. *α) Neutrales dreibasisches Salz.* Es ist krystallisirbar, in Wasser leicht löslich und efflorescirend.

β) Saures zweibasisches Salz (?). Sertürner scheint dieses Salz durch Mischen von weingeistigem Opiumextract mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Natron erhalten zu haben; das mekonsaure Natron fällt zu Boden und kann mit Alkohol gewaschen werden. Man erhält es ferner, wenn man mekonsauren Baryt mit einer wässrigen Lösung von schwefelsaurem Natron digerirt. Das mekonsaure Natron bedarf zu seiner Lösung 5 Th. Wasser und krystallisirt beim Verdunsten in feinen Nadeln, die grosse Mengen von Krystallwasser enthalten.

γ) Saures einbasisches Salz. Es bildet harte, in Wasser lösliche Körner.

Mekonsaurer Baryt. Das zweibasische Barytsalz ist wenig löslich in Wasser; Chlorbaryum bildet mit den mekonsauren Alkalien weisse Flocken, die sich in Essigsäure auflösen.

Eine Auflösung von Mekonsäure giebt mit Barytwasser einen gelben voluminösen Niederschlag, der wahrscheinlich aus dem dreibasischen Barytsalze besteht.

Mekonsaurer Kalk. *α) Neutrales dreibasisches Salz;* es scheint noch nicht dargestellt worden zu sein.

β) Saures zweibasisches Salz, $C_{14} H_2 Ca_2 O_{14} + 2$ Aq. Die mit Ammoniak übersättigte Lösung von zweibasisch mekonsaurem Kali giebt mit Chlorcalcium einen gelblichen, gallertartigen Niederschlag von zweibasisch mekonsaurem Kalk.

γ) Saures einbasisches Salz, $C_{14} H_3 Ca O_{14} + 2$ Aq. Man stellt dieses Salz dar, indem man eine Auflösung von Chlorcalcium

zu einem Opiumaufguss setzt, aus welchem man vorher die Basen durch Kali oder Ammoniak ausgeschieden hat. Man sättigt das Gemisch mit Salzsäure oder Essigsäure und lässt es ruhig stehen. Es bildet sich sodann ein Niederschlag von unreinem einbasisch mekonsaurem Kalk, den man aus mit Salzsäure angesäuertem Wasser umkrystallisirt.

Eine kalt gesättigte Lösung von zweibasisch mekonsaurem Kali wird durch Chlorcalcium nicht getrübt; ist diese Lösung aber warm und concentrirt, so erhält man einen weissen Niederschlag, der aus siedendem, angesäuertem Wasser in glänzenden, farblosen Schuppen krystallisirt.

Mekonsaure Magnesia. Das *zweibasische Salz* ist wenig löslich. Das *einbasische Salz* löst sich leicht; es krystallisirt in kleinen, glänzenden, durchsichtigen Nadeln, die sauer und zugleich bitter schmecken.

Mekonsaure Yttererde. Ein in Wasser wenig lösliches Salz. Die Yttererdesalze werden durch Mekonsäure nicht gefällt.

§ 710. Mekonsaures Kupferoxyd. Das einbasische Kupfersalz erscheint als grünlich gelber Niederschlag, wenn man Mekonsäure zu einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd setzt. Bei der trocknen Destillation liefert es Pyromekonsäure in reichlicher Menge.

Essigsaures Kupferoxyd wird durch mekonsaures Kali smaragdgrün gefällt.

Mekonsaures Eisen. α) *Eisenoxydulsalz.* Ein farbloses, leicht lösliches Salz, das an der Luft roth wird; diese Färbung tritt auf Zusatz von Salpetersäure noch schneller ein.

β) *Eisenoxydsalz.* Wenn man zu einem löslichen mekonsauren Salz ein Eisenoxydsalz setzt, so wird die Flüssigkeit blutroth, es bildet sich aber kein Niederschlag, selbst wenn die Flüssigkeiten concentrirt sind. Reducirende Agentien (schweflige Säure, Zinnchlorür) und selbst Wärme entfärben das Gemisch; oxydirende Agentien rufen die rothe Färbung wieder hervor.

Behandelt man schwefelsaures Eisenoxyd mit mekonsaurem Ammoniak, so erhält man augenblicklich einen pulverförmigen, zinnoberrothen Niederschlag, den man mit kaltem Wasser waschen kann. Er ist löslich in siedendem Wasser, sowie in verdünnten Säuren, und wenig löslich in Alkohol. Wenn man zu seiner wäss-

rigen Lösung Kali setzt, so fällt Eisenoxyd nieder, während sich zugleich Ammoniak entwickelt und die rothe Färbung verschwindet; setzt man Salzsäure bis zur Sättigung des Alkalis hinzu, so kommt die rothe Färbung wieder zum Vorschein, verschwindet aber durch überschüssiges Alkali abermals. Der rothe Niederschlag bleibt bei 100° unverändert, wenn er vorher an der Luft getrocknet worden ist.

Stenhouse fand in dem bei 100° getrockneten Niederschlag (von fünf verschiedenen Darstellungen):

Kohlenstoff	30,4 — 31,1
Wasserstoff	2,1 — 2,5
Stickstoff	3,4 — 3,5
Eisenoxyd	22,6 — 24,3.

Diese Resultate nähern sich am meisten folgenden Formeln: $6\,(C_{14}\,H\,O_{11}) + 10\,Fe_2\,O_3 + 4\,NH_3 + 18$ Aq., die jedoch nicht angenommen werden können.

Wenn man Lösungen von Mekonsäure und Eisenchlorid in wasserfreiem Aether mit einander mischt, so bilden sich rothbraune, in kaltem Wasser leicht lösliche Flocken. Bei 100° getrocknet gab diese Verbindung von verschiedenen Darstellungsarten:

	Stenhouse.
Kohlenstoff	25,3 — 25,9
Wasserstoff	1,7 — 1,9
Eisenoxyd	30,3 — 31,2.

Mekonsaures Zinn. Zinnchlorür giebt mit den mekonsauren Alkalien einen im Ueberschuss des Zinnoxydulsalzes leicht löslichen Niederschlag.

Die Zinnoxydsalze geben mit den mekonsauren Alkalien einen reichlichen, weissen Niederschlag, der sich wenig in Essigsäure, leicht in Salpetersäure löst.

Mekonsaures Bleioxyd. α) Das *neutrale Salz*, $C_{14}\,H\,Pb_3\,O_{14} + 2$ Aq. Wenn man Mekonsäure im Ueberschusse zu einer Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd setzt, so bildet sich ein weisser, flockiger Niederschlag, der in kaltem und warmem Wasser unlöslich ist.

β) Das *basische Salz*. Mit basisch essigsaurem Bleioxyd und mekonsauren Alkalien erhält man Niederschläge, welche 68,4 — 74,76 Proc. Bleioxyd enthalten; diese Niederschläge sind unlöslich in Wasser und Essigsäure, wenig löslich in Salpetersäure.

Mekonsaures Silberoxyd. α) Das *dreibasische Silbersalz*, $C_{14} H Ag_3 O_{14}$ (bei 120°). Salpetersaures Silberoxyd fällt aus der mit Ammoniak schwach übersättigten Lösung von Mekonsäure dreibasisch mekonsaures Silberoxyd als einen gelben Brei. Das trockne Salz zersetzt sich in der Wärme unter leichter Explosion.

β) Das *zweibasische Silbersalz*, $C_{14} H_2 Ag_2 O_{14}$ (bei 120°). Wenn man eine neutrale Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit einer in der Wärme gesättigten wässrigen Lösung von Mekonsäure mischt, so erhält man zweibasisch salpetersaures Silberoxyd als weisses, in Wasser unlösliches, in Säuren lösliches Pulver. Zuweilen wird dieser Niederschlag während des Auswaschens krystallinisch. In siedendem Wasser erhitzt, wird er gelb und verwandelt sich in dreibasisch mekonsaures Silberoxyd.

Das zweibasisch mekonsaure Silberoxyd löst sich in einer kleinen Menge concentrirter Salpetersäure zu einer klaren Flüssigkeit auf. Wenn man die Flüssigkeit erhitzt, so entsteht lebhaftes Aufbrausen und zugleich bildet sich ein weisser, käsiger Niederschlag von Cyansilber. Durch einen Ueberschuss von Salpetersäure wird letzteres zerstört. In Lösung bleibt oxalsaures Silberoxyd, welches beim Sättigen der Säure gefällt wird.

Mekonsaures Quecksilber. α) Das *Oxydulsalz*. Durch doppelte Zersetzung erhalten, erscheint es in hellgelben Flocken, die sich nicht in Wasser, sehr wenig in Salpetersäure lösen.

β) Das *Oxydsalz*. Es bildet ebenfalls hellgelbe Flocken, die sich ziemlich leicht in Salpetersäure und Essigsäure, sowie in einer Kochsalzlösung auflösen.

Aethylderivate der Mekonsäure. Mekonsaure Aether.

§ 711. Die Mekonsäureäther sind mekonsaure Salze, in welchen das Metall durch sein Aequivalent an Aethyl ersetzt worden ist:

Aethyl-Mekonsäure

$$C_{18} H_8 O_{14} = C_{14} H_3 (C_4 H_5) O_{14} = C_{14} H O_{11},\ \left.\begin{matrix} C_4 H_5 O \\ .2 H O \end{matrix}\right\},$$

Diäthyl-Mekonsäure

$$C_{22} H_{12} O_{14} = C_{14} H_2 (C_4 H_5)_2 O_{14} = C_{14} H O_{11},\ \left.\begin{matrix} 2\ C_4 H_5 O \\ H O \end{matrix}\right\}.$$

§ 712. Die Aethyl-Mekonsäure, Aethermekonsäure[1]), $C_{18}H_8O_{14} = C_{14}H_3(C_4H_5)O_{14}$. Wenn man einen Strom trocknes salzsaures Gas durch eine Lösung von Mekonsäure in absolutem Alkohol leitet, bis die Flüssigkeit zu rauchen beginnt und dieselbe dann ruhig stehen lässt, so setzen sich nach einiger Zeit federförmige Krystalle von Aethyl-Mekonsäure ab. Das Product wird aus warmem Wasser umkrystallisirt.

Die Aethyl-Mekonsäure bildet kleine Nadeln, die sich sehr leicht in siedendem Wasser, in der Wärme auch in Aether und gewöhnlichem Alkohol, weniger leicht in absolutem Alkohol lösen. Die Krystalle sind wasserfrei. Sie schmelzen bei 158° zu einer gelblichen Flüssigkeit, aus welcher glänzende Rhomboëder sublimiren.

Die wässrige Lösung der Aethyl-Mekonsäure reagirt stark sauer, zersetzt die kohlensauren Salze unter Aufbrausen und coagulirt sogleich Eiweiss. Mit Eisenoxydsalzen giebt sie eine dunkelrothe Färbung.

§ 713. Die äthyl-mekonsauren Salze sind sehr beständige Salze; es lässt sich aus ihnen von Neuem die Aethyl-Mekonsäure darstellen. Die neutralen Salze enthalten 2 At. Metall, die sauren Salze 1 At.:

Neutrale äthyl-mekonsaure Salze

$$C_{14}HM_2(C_4H_5)O_{14} = C_{14}HO_{11},\ \left.\begin{matrix}2\,MO\\ C_4H_5O\end{matrix}\right\},$$

Saure äthyl-mekonsaure Salze

$$C_{14}H_2M(C_4H_5)O_{14} = C_{14}HO_{11},\ \left.\begin{matrix}MO\\ HO\\ C_4H_5O\end{matrix}\right\}.$$

Die sauren Salze krystallisiren leicht. Die neutralen mekonsauren Alkalien können nur schwierig rein dargestellt werden, da durch überschüssiges Kali oder Natron die äthyl-mekonsauren Salze leicht in mekonsaure Salze übergeführt werden. Ueberschüssiges Ammoniak zersetzt ebenfalls die Aethyl-Mekonsäure.

Das *neutrale Barytsalz* erhält man, wenn man Aethyl-Mekonsäure bei 100° mit kohlensaurem Baryt sättigt; es erscheint in kleinen, gelben Nadeln.

---

1) How (1852), Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIII. p. 350; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1852 p. 485.

Bei Anwendung von überschüssigem kohlensauren Baryt scheint sich ein unlösliches basisches Salz zu bilden.

Das *saure Barytsalz*, $C_{14} H_2 Ba (C_4 H_5) O_{14}$ (bei 100°) wird dargestellt, indem man kohlensauren Baryt in kleinen Antheilen zu fester Aethyl-Mekonsäure setzt, die mit Wasser übergossen ist. Letztere löst sich schnell und unter Aufbrausen auf und es bildet sich zu gleicher Zeit eine kleine Menge eines gelben unlöslichen Salzes. Aus der filtrirten Flüssigkeit setzen sich beim Abdampfen glänzende, gelbe Rhomboëder des sauren Salzes ab. Die Krystalle enthalten Wasser, das beim Austrocknen fortgeht.

Das *Kupfersalz* ist ein blassgrüner Niederschlag, den man aus schwefelsaurem Kupferoxyd und dem sauren Barytsalz darstellt.

Das *Eisensalz* ist ein rothbrauner Niederschlag, den man vermittelst Eisenchlorid und saurem äthyl-mekonsauren Baryt erhält; dieser Niederschlag löst sich leicht in überschüssigem Eisenchlorid zu einer dunkelrothen Flüssigkeit auf.

Das *Bleisalz* ist ein gelblichweisser Niederschlag, der sich vermittelst essigsaurem Bleioxyd und saurem äthyl-mekonsaurem Baryt bildet.

Das *saure Silbersalz*, $C_{14} H_2 Ag (C_4 H_5) O_{14} + 2$ Aq. bildet sich, wenn man sauren äthyl-mekonsauren Baryt mit salpetersaurem Silberoxyd mischt. Es löst sich in siedendem Wasser und setzt sich aus der Lösung in weissen, glänzenden, sternförmig gruppirten Krystallen ab. Dieses Salz bleibt am Lichte lange Zeit unverändert; bei 100° verliert es seine Krystallwasser (5,08 Proc. = 2 At.).

§ 714. Wenn man bei der Darstellung der Aethyl-Mekonsäure gewöhnlichen Weingeist anstatt des absoluten Alkohols anwendet, so schlägt sich, nachdem man die Krystalle der Aethyl-Mekonsäure vermittelst eines Filters abgeschieden hat, gewöhnlich eine amorphe Substanz nieder. Diese Substanz löst sich leicht in 2—3 Th. siedendem Wasser und fällt aus dieser Lösung beim Erkalten in Gestalt eines nicht krystallinischen Pulvers.

Dieses Product gab bei der Analyse:

	How.		*Theorie.*
Kohlenstoff	44,80	44,53	44,85
Wasserstoff	3,12	2,73	2,80.

How deducirt aus diesen Zahlen die Formel $C_{32} H_{12} O_{28}$, welche

man als eine Verbindung von 1 At. Mekonsäure mit 1 At. Aethyl-Mekonsäure betrachten kann:

$$C_{14}H_4O_{14}, C_{14}H_3(C_4H_5)O_{14}.$$

Wenn man eine warme, wässrige Lösung dieses Productes mit Ammoniak übersättigt, so wird die Flüssigkeit gelb, ohne dass ein Niederschlag entsteht; Alkohol fällt jedoch aus der concentrirten Lösung gelbe, seideglänzende Nadeln.

§ 715. Diäthyl-Mekonsäure, Diäther-Mekonsäure [1]), $C_{22}H_{12}O_{14} = C_{14}H_2(C_4H_5)_2O_{14}$. Diese Verbindung findet sich in beträchtlicher Menge in der sauren Mutterlauge, aus welcher sich die Aethyl-Mekonsäure, sowie die eben erwähnte amorphe Substanz abgesetzt hat. Diese Mutterlauge wird im Wasserbade abgedampft, so lange als sich noch saure Dämpfe entwickeln. Man erhält so ein dickes Oel, welches beim Erkalten erstarrt. Das Product wird ein- oder zweimal umkrystallisirt.

Die Diäthyl-Mekonsäure bildet farblose Prismen, die bei ungefähr 110° schmelzen; in siedendem Wasser schmelzen sie, bevor sie sich auflösen. In Alkohol lösen sie sich ebenfalls leicht auf.

Ihre Lösung reagirt sehr sauer, zersetzt die kohlensauren Salze unter Aufbrausen und coagulirt Eiweiss.

Durch Eisenoxydsalze wird diese Säure roth gefärbt.

Das *Ammoniaksalz*, $C_{14}H(NH_4)(C_4H_5)_2O_{14}$ krystallisirt in gelben, seideglänzenden, wasserfreien Nadeln. Es ist leicht löslich in kaltem Wasser; deshalb stellt man es vermittelst Ammoniakgas und einer weingeistigen Lösung von Diäthyl-Mekonsäure dar.

Das *Barytsalz*, $C_{14}HBa(C_4H_5)_2O_{14}$ (bei 100°) ist ein hellgelber, halb gallertartiger Niederschlag, der sich nicht in siedendem Wasser, leicht aber in überschüssigem Chlorbaryum löst.

Das *Strontian-* und das *Kalksalz* ähneln dem Barytsalze.

Das *Magnesiasalz* ist ein krystallinischer Niederschlag.

Das *Kupfersalz* ist ein grüner, gallertartiger Niederschlag.

Das *Bleisalz* ist ein gelblich weisser Niederschlag.

Das *Silbersalz* bildet einen gelben gallertartigen, in siedendem Wasser unlöslichen Niederschlag. —

---

1) How (1852), a. a. O.

Amide der Mekonsäure.

§ 716. Man kennt nur eine Amidverbindung der Mekonsäure, eine Verbindung, welche die Elemente des sauren mekonsauren Ammoniaks minus Wasser enthält:

$$\text{Mekonsäure } C_{14}H_5NO_{12} = \underbrace{C_{14}H_3(NH_4)O_{14}}_{\text{Mekonsaures Ammoniak.}} - 2\,HO.$$

§ 717. Mekonaminsäure[1], $C_{14}H_5NO_{12}$. Wenn man in der Wärme Aethyl-Mekonsäure (§ 712) in Wasser oder in Alkohol auflöst und zu der Flüssigkeit concentrirtes wässriges oder weingeistiges Ammoniak setzt, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelgelb und erstarrt bald zu einer halb gallertartigen Masse von der nämlichen Farbe.

Das mit schwachem Alkohol gewaschene Product trocknet an der Luft zu einer amorphen Masse, dem Ammoniaksalz der Mekonaminsäure ein. Durch Salzsäure entsteht in der siedenden Lösung dieses Salzes ein weisser Niederschlag von Mekonaminsäure.

Aus einer concentrirten Lösung von Mekonaminsäure scheidet sie sich als Krystallkruste ab.

Wenn man die Mekonaminsäure mit Kali erhitzt, so entwickelt sich Ammoniak und aus der Flüssigkeit scheidet sich auf Zusatz von Ammoniak ein krystallinischer Niederschlag von saurem mekonsaurem Kali ab.

How erhielt bei der Analyse der bei 100° getrockneten Mekonaminsäure folgende Resultate:

Kohlenstoff	39,73	39,65	39,50
Wasserstoff	3,30	3,32	3,26
Stickstoff	7,84	8,05	7,70

How berechnet aus diesen Resultaten die sehr complicirte Formel $C_{84}H_{32}N_7O_{72}$, die kaum angenommen werden kann. Da die Mekonaminsäure nicht krystallisirt erhalten werden kann, so ist es wahrscheinlich, dass das von How analysirte Product nicht rein war.

---

1) How (1852), a. a. O.

Das mekonaminsaure Ammoniak erscheint als gelbes, amorphes Pulver. Es löst sich leicht in siedendem Wasser. Die Lösung riecht nach Ammoniak. Es ist sehr wenig löslich in siedendem Wasser. Das Salz verliert bei 100° nach und nach sein Ammoniak. How erhielt bei der Analyse dieses Salzes Zahlen, die sich ziemlich weit von der Theorie entfernen, nämlich:

Kohlenstoff	36,47	36,38
Wasserstoff	4,60	4,96
Stickstoff	15,99	16,08—15,86.

Es ist demnach wahrscheinlich, dass die analysirte Substanz nicht rein war.

Das Barytsalz ist ein gelber, amorpher Niederschlag, der sich in siedendem Wasser nicht auflöst.

Das Silbersalz ist ein gelber, gallertartiger Niederschlag, der beim Trocknen schwarz wird.

Komensäure.

Synon.: Paramekonsäure, Metamekonsäure.

Zusammensetzung: $C_{12}H_4O_{10} = C_{12}H_2O_8, 2HO$.

§ 718. Diese Säure wurde von Robiquet entdeckt und ihre Zusammensetzung von Liebig festgestellt [1]).

Wenn man eine Mekonsäurelösung anhaltend kocht und das verdampfte Wasser fortwährend erneuert, so entwickelt sich fortwährend Kohlensäure und die Flüssigkeit färbt sich. Beim Erkalten setzen sich harte und körnige Krystalle von Komensäure ab, die man durch Auflösen in verdünnter Kalilauge, Siedenlassen, Zusatz von Salzsäure und Behandeln der neu entstandenen Krystalle mit Thierkohle reinigt.

Die mekonsauren Salze können durch einfaches Kochen in komensaure übergeführt werden. Diese Umwandlung geht noch schneller vor sich, wenn man zu der Lösung der mekonsauren Salze vor dem Sieden etwas Säure setzt.

---

1) Robiquet (1832), Ann. de Chim. et de Phys. LI. p. 243; Liebig, Ann. der Chemie und Pharm. VII. p. 237; XXVI. p. 148; Stenhouse, ibid. XLIX. p. 18; How, ibid. LXXX. p. 65.

Endlich kann man auch die Mekonsäure durch Erhitzen bis auf 230° in Komensäure überführen; die Mekonsäure entwickelt Kohlensäure und verwandelt sich in ein graues, krystallinisches Pulver, das alle Eigenschaften der Komensäure besitzt.

Die beste Darstellungsmethode der Komensäure besteht nach Stenhouse darin, mekonsauren Kalk mit einem grossen Ueberschuss von Salzsäure zu kochen. Beim Erkalten der Flüssigkeit setzt sich die Komensäure in festen, rothen Krystallen ab. Man löst sie in der Wärme in concentrirter Kalilauge, sättigt die Flüssigkeit so genau als möglich und filtrirt siedend heiss. Das komensaure Kali setzt sich jetzt vollkommen kalkfrei ab. Die Mutterlauge ist stark gefärbt; man giesst sie ab und spült die Krystalle mit etwas kaltem Wasser ab. Das Salz wird sodann durch siedende Salzsäure zersetzt.

Die so erhaltene Komensäure ist noch etwas gefärbt; man löst sie in siedendem Wasser, behandelt die Lösung mit Thierkohle und krystallisirt das Product zwei- bis dreimal um. Man erkennt die Reinheit daran, dass eine Probe auf dem Platinbleche verbrannt, keinen Rückstand hinterlässt.

Anstatt die rohe Komensäure in Kali oder in Natron aufzulösen, ist es nach How vortheilhafter, zur Auflösung Ammoniak anzuwenden, da das zweifach komensaure Ammoniak ebenfalls leicht farblos erhalten werden kann und sich weit weniger in kaltem Wasser löst als das Natronsalz; nur muss man vermeiden, überschüssiges Ammoniak hinzuzusetzen und zu lange sieden zu lassen, weil sich in diesem Falle Komenaminsäure, sowie ein gefärbter Körper bilden würden.

Wenn man die ammoniakalische Lösung ruhig stehen lässt, so setzt sich das komensaure Ammoniak in Gestalt harter Krystalle ab, die man in heissem Wasser löst und aus dieser Lösung durch concentrirte Salzsäure fällt.

Die Komensäure krystallisirt in kleinen Körnern oder ausserordentlich harten Warzen; zuweilen erhält man auch Gruppen von kurzen Prismen oder Krystallblättern; im reinen Zustande ist sie gänzlich farblos, gewöhnlich hat sie aber eine gelbliche oder röthliche Färbung.

Die Krystalle sind wasserfrei; sie brauchen zu ihrer Lösung 16 Gewichtstheile Wasser von 100°. Sie bleiben an der Luft sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch bei 100° unverändert. In absolutem Alkohol sind sie nicht löslich.

Ihre Lösung besitzt einen säuerlichen Geschmack.

Wenn man Komensäure der trocknen Destillation unterwirft, so erhält man Pyromekonsäure, deren erste Antheile immer farblos übergehen und mit Feuchtigkeit und Dämpfen von Essigsäure begleitet sind. Bei diesem Zeitpunkt der Destillation entwickelt sich kein Gas, bei zunehmender Temperatur aber bildet sich ein bewegliches Oel, welches mit der Pyromekonsäure in dem Halse der Retorte erstarrt und das Product färbt; zu gleicher Zeit entwickelt sich Kohlensäure, gemengt mit einer kleinen Menge eines entzündlichen Gases. Gegen das Ende der Operation sieht man in der Wölbung der Retorte einige matte weisse, federbartförmig vereinigte Nadeln entstehen (Parakomensäure).

Salpetersäure, selbst verdünnte, greift die Komensäure leicht an, es bildet sich Kohlensäure, Oxalsäure und Blausäure. Bei Anwendung von concentrirter Salpetersäure ist die Reaction weit heftiger.

Durch schweflige Säure und Schwefelwasserstoff wird die Komensäure nicht angegriffen.

Chlor greift die in Wasser suspendirte Komensäure unter Bildung von Chlorkomensäure (§ 725) und viel Oxalsäure an. Brom verhält sich ähnlich. Jod scheint nicht auf die Komensäure einzuwirken.

Wenn man salzsaures Gas in absoluten Weingeist leitet, in welchem sich Komensäure suspendirt befindet, so löst sich die Säure auf und man erhält Aethyl-Mekonsäure (§ 723). Man erhält dagegen dieses Product nicht, wenn man auf Komensäure ein Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure einwirken lässt.

Die Lösung der Komensäure färbt Eisenoxydsalze roth. Baryt-, Strontian- und Kalksalze werden durch dieselbe nicht gefällt; Quecksilberchlorid ebenfalls nicht, wohl aber essigsaures Bleioxyd.

§ 719. Parakomensäure, $C_{12}H_4O_{10}$. Dieser Körper sublimirt in kleiner Menge bei trockner Destillation der Komensäure, und bildet federbartähnlich gruppirte Nadeln, die wenig schmelzbar sind, sehr sauer schmecken, sich wenig lösen und Eisenoxydsalze roth färben. Er hat genau die Zusammensetzung der Komensäure (Stenhouse).

Diese Säure löst sich in Wasser und Alkohol in der Kälte weniger leicht als die Pyromekonsäure. Sie hat übrigens dieselben

Eigenschaften wie die Komensäure und unterscheidet sich nur in zwei Punkten: sie fällt essigsaures Kupferoxyd nicht, während Komensäure darin einen reichlichen, grüngelblichen Niederschlag bewirkt; sie fällt neutrales, essigsaures Bleioxyd etwas, aber der Niederschlag löst sich beim Schütteln wieder auf, während die Komensäure mit diesem Salze einen reichlichen, unlöslichen Niederschlag bewirkt.

Die mit der Parakomensäure dargestellten Salze haben dieselben Eigenschaften wie die entsprechenden komensauren Salze.

Metallderivate der Komensäure. Komensaure Salze.

§ 720. Die Komensäure ist eine zweibasische Säure und bildet zwei Arten von Salzen:

Neutrale komensaure Salze $C_{12}H_2M_2O_{10} = C_{12}H_2O_8, 2\,MO$,

Saure komensaure Salze $C_{12}H_3M\,O_{10} = C_{12}H_2O_8, \left.\begin{matrix}MO\\HO\end{matrix}\right\}$.

Die neutralen Salze der Alkalien lassen sich nur in Lösung darstellen; die Komensäure nimmt übrigens bei Gegenwart von überschüssigem Alkali leicht eine gelbe Färbung an. Die sauren Salze der Alkalien krystallisiren leicht.

Die komensauren Salze haben eben so wie die mekonsauren die Eigenschaft, Eisenoxydsalze roth zu färben.

Die Zusammensetzung der komensauren Salze ist besonders von Liebig, Stenhouse und How ermittelt worden[1]).

§ 721. Komensaures Ammoniak. α) Das *neutrale Salz;* seine Lösung verliert beim Abdampfen Ammoniak.

β) Das *saure Salz oder zweifach komensaure Ammoniak*, $C_{12}H_3(NH_4)O_{10} + 2\,Aq$. Wenn man eine warme Lösung von Mekonsäure mit einem geringen Ueberschuss von Ammoniak erhitzt, so wird die Flüssigkeit gelblich. Beim Abdampfen im leeren Raume giebt sie eine aus kleinen Prismen bestehende verworrene Masse, welche bei 100° 9 Proc. Wasser verliert. Dieses Salz löst sich leicht in siedendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in Ge-

---

1) Liebig, Ann. der Chemie und Pharm. XXVI. p. 148; Stenhouse, ibid. XLIX. p. 18; LI. p. 231; How, ibid. LXXX. p. 65.

stalt schöner, sternförmiger Prismen ab. Es ist etwas löslich in Alkohol und reagirt sehr sauer. Es wird selbst aus einer Lösung von Komensäure in siedendem Ammoniak ausgeschieden, wenn man das Sieden nicht zu lange Zeit fortsetzt.

Wenn man Alkohol zu einer Lösung von Komensäure in überschüssigem Alkohol setzt, so werden Krystalle von zweifach komensaurem Ammoniak gefällt, welche 3 At. = 13,5 Proc. Krystallwasser enthalten.

Das trockne zweifach komensaure Ammoniak erträgt eine Temperatur von 177°, ohne sich zu zersetzen. Wenn man aber bei 200° in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt, so wird es schwarz, schmilzt und giebt eine gewisse Menge von Komenaminsäure.

Komensaures Kali. α) Das *neutrale Salz* ist nicht bekannt.

β) Das *saure Salz*, $C_{12} H_3 K O_{10}$. Wenn man Komensäure mit einem geringen Ueberschuss von Aetzkali erhitzt, so löst sie sich auf; die Flüssigkeit setzt beim Erkalten kleine Prismen von zweifach komensaurem Kali ab. Man reinigt dieses Salz durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser; es lässt sich nur schwierig farblos erhalten. Es reagirt sauer und enthält kein Krystallwasser.

Kohlensaures Natron. α) Das *neutrale Salz* ist nicht bekannt.

β) Das *saure Salz*, $C_{12} H_3 Na O_{10}$. Wenn man Komensäure mit einer Lösung von Aetznatron erhitzt, so bilden sich beim Erkalten Krystalle von zweifach komensaurem Natron. Sie werden aus Wasser umkrystallisirt; sie sind leichter löslich als das zweifach komensaure Kali und Ammoniak und setzen sich beim Abdampfen der Flüssigkeit in kleinen, warzenförmig gruppirten Prismen ab. Diese Krystalle reagiren sauer und sind wasserfrei.

Komensaurer Baryt. α) Das *neutrale Salz*, $C_{12} H_2 Ba_2 O_{10} + 10$ Aq. Eine Auflösung von Komensäure in überschüssigem Ammoniak bildet mit Chlorbaryum sogleich einen aus kleinen Krystallen bestehenden Niederschlag. Sind die Lösungen verdünnt, so erscheinen die Krystalle erst nach einiger Zeit. Dieses Salz ist unlöslich in siedendem Wasser und verliert sein Krystallwasser nicht bei 100°; wenn man es bis 121° erhitzt, so verliert es $^4/_5$ seines Wassers (8 At. = 18,9 Proc.). Beim Sieden mit Wasser verwandelt es sich zum Theil in ein *basisches Salz*.

β) Das *saure Salz*, $C_{12} H_3 Ba O_{10} + 6^1/_2$ Aq. Wenn man eine gesättigte Lösung von zweifach komensaurem Ammoniak mit einer Chlorbaryumlösung mischt, so entsteht sogleich ein krystallinischer Niederschlag von zweifach mekonsaurem Baryt. Bei Anwendung von verdünnten Flüssigkeiten setzt sich das Salz langsamer und in Gestalt durchsichtiger Rhomboëder ab. Es ist sehr leicht löslich in siedendem Wasser und reagirt sehr sauer. Bei 100° verliert es allmälig sein Krystallwasser; das trockne Salz schmilzt beim Glühen.

Komensaurer Strontian. Beide Strontiansalze ähneln ausserordentlich den Barytsalzen, nur sind sie weit löslicher.

Komensaurer Kalk. *α*) Das *neutrale Salz*, $C_{12} H_2 Ca_2 O_{10} + 2$ Aq. (bei 121°). Man erhält es in Gestalt von Krystallkörnern, wenn man eine Lösung von Chlorcalcium mit einer Lösung von Komensäure in überschüssigem Ammoniak mischt. Es ist unlöslich in Wasser und enthält je nach dem Concentrationsgrade der Flüssigkeit, aus welcher es sich abgesetzt hat, mehr oder weniger Krystallwasser. Bei Anwendung von verdünnten Flüssigkeiten, erhält man Krystalle mit 13 At. Wasser; unter anderen Umständen setzen sich Prismen mit 7 At. Wasser ab.

Beim Sieden mit Wasser verwandelt sich der neutrale komensaure Kalk in ein *basisches Salz*.

β) Das *saure Salz*, $C_{12} H_3 Ca O_{10} + 7$ Aq. Wenn man eine Lösung von Chlorcalcium mit einer kalt gesättigten wässrigen Lösung von zweifach komensaurem Ammoniak mischt, so setzen sich noch kleine durchscheinende Rhomben von zweifach komensaurem Kalk ab. Diese Krystalle sind leicht löslich in siedendem Wasser; ihr Krystallwasser geht erst langsam bei 100° fort; bei 121° ist das Salz vollkommen wasserfrei.

Komensaure Magnesia. *α*) Das *neutrale Salz*, $C_{12} H_2 Mg_2 O_{10} + 11$ Aq. Wenn man schwefelsaure Magnesia mit einer Lösung von Komensäure in überschüssigem Ammoniak mischt, so entsteht besonders beim Schütteln ein aus Krystallkörnern bestehender Niederschlag, der sich an die Wände des Gefässes anlegt. Dieser Niederschlag ist unlöslich in siedendem Wasser. Bei 100° verliert er nur 8 At. Krystallwasser.

β) Das *saure Salz*, $C_{12} H_3 Mg O_{10} + 8$ Aq. Es krystallisirt nach einiger Zeit in kleinen Rhomboëdern, wenn man in der Kälte concentrirte Lösungen von zweifach komensaurem Ammoniak und

schwefelsaurer Magnesia mit einander mischt. Beim langsamen Verdunsten der verdünnten Flüssigkeiten erhält man es in ziemlich grossen Krystallen. Es reagirt stark sauer und löst sich in Wasser weit leichter auf, als das entsprechende Baryt- und Kalksalz. Das bei 100° getrocknete Salz enthält noch 2 At. Wasser.

§ 722. Komensaures Kupferoxyd. Das *neutrale Salz*, $C_{12}H_2Cu_2O_{10} + 2$ Aq. Wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit einer warmen Lösung von Komensäure mengt, so geht die blaue Farbe der Flüssigkeit in dunkelgrün über und nach kurzer Zeit setzt sich ein krystallinischer, dem Schweinfurter Grün ähnlicher Niederschlag ab. Dieser Niederschlag besteht aus kleinen, länglichen Oktaedern.

Das nämliche Salz fällt in gelblich grünen Flocken, wenn man schwefelsaures Ammoniak mit zweifach komensaurem Ammoniak mischt.

Die Komensäure führt die Farbe des essigsauren Kupferoxydes in Grün über, erzeugt darin aber nur einen äusserst geringen Niederschlag.

Komensaures Eisen. *α*) Das *saure Eisenoxydsalz*, $C_{12}H_3FeO_{10} + 2$ Aq. $= C_{24}HO_{23}, Fe_2O_3 + 4$ Aq. Wenn man schwefelsaures Eisenoxyd zu einer kalten und concentrirten Lösung von Komensäure setzt, so färbt sich das Gemenge blutroth und setzt nach und nach kleine, vollkommen schwarze, harte, glänzende Krystalle ab. Diese Krystalle sind wenig löslich in kaltem Wasser; sie ertheilen dem siedenden Wasser eine röthliche Färbung.

Wenn man anstatt in der Kälte zu operiren, das Gemenge einige Stunden lang bis auf 66° erhitzt, so setzen sich keine schwarzen Krystalle, sondern gelbliche Krystalle eines Eisenoxydulsalzes ab, das kein komensaures Salz mehr ist (Stenhouse; nach How entwickelt sich Kohlensäure, und die Flüssigkeit enthält viel Eisenoxydul und Oxalsäure).

Komensaures Bleioxyd. Das *neutrale Salz*, $C_{12}H_2Pb_2O_{10} + 2$ Aq. Neutrales essigsaures Bleioxyd bewirkt in einer Komensäurelösung einen weissen, körnigen Niederschlag, der sich in überschüssiger Komensäure wieder auflöst; der mit essigsaurem Bleioxyd und zweifach komensaurem Ammoniak erhaltene Niederschlag hat dieselbe Zusammensetzung.

Komensaures Silberoxyd. α) Das *neutrale Salz*, $C_{12}H_2Ag_2O_{10}$. Wenn man Komensäure mit Ammoniak sättigt und zu der Flüssigkeit salpetersaures Silberoxyd setzt, so bildet sich ein gelblicher voluminöser Niederschlag, der nach dem Trocknen bei 100° die angegebene Zusammensetzung hat.

β) Das *saure Salz*, $C_{12}H_3AgO_{10}$. Eine Lösung von Komensäure bildet mit salpetersaurem Silberoxyd dieses Salz in Gestalt eines weissen, körnigen Niederschlages.

Aethylderivate der Komensäure. Komensäureäther.

§ 723. Aethyl-Komensäure[1], $C_{16}H_8O_{10} = C_{12}H_3(C_4H_5)O_{10}$. Man erhält sie, wenn man pulverisirte Komensäure in Alkohol suspendirt und durch die Lösung einen Strom von salzsaurem Gas leitet, bis alle Mekonsäure aufgelöst ist. Man dampft die Lösung im Wasserbade unter 100° zur Trockne ab und löst den Rückstand in heissem Wasser, ohne die Flüssigkeit bis zum Sieden zu erhitzen.

Die Aethyl-Komensäure krystallisirt beim Erkalten in Form dicker Nadeln. Die Krystalle enthalten kein Krystallwasser. Sie lösen sich leicht in siedendem Wasser und die Lösung kann einige Zeit lang gekocht werden, ohne dass sie sich zersetzt; mit der Zeit aber regenerirt Komensäure. Alkohol löst auch leicht die Aethyl-Komensäure auf.

Im trocknen Zustande erhitzt, fängt die Aethyl-Komensäure bei 100° an zu verdampfen; sie schmilzt bei 135° zu einer Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Wenn man die Aethyl-Komensäure längere Zeit bei der Temperatur ihres Schmelzpunktes erhitzt, so wird sie bräunlich und sublimirt in sehr schönen, langen, glänzenden Nadeln, ohne sich dabei zu verändern.

Trotz der grossen Beständigkeit der Aethyl-Komensäure unter dem Einflusse der Wärme, zersetzt sie sich doch schnell bei der Einwirkung der Alkalien.

---

1) How (1851), a. a. O.

Ihre wässrige Lösung coagulirt Eiweiss. Sie wird durch Eisenoxydsalze dunkelroth gefärbt.

§ 724. Die äthylkomensauren Salze sind sehr wenig beständig.

Das *Ammoniaksalz* bildet seideglänzende Nadeln, wenn man trocknes Ammoniak in eine Lösung von Aethyl-Komensäure in absolutem Alkohol leitet. In einer trocknen Atmosphäre verliert es schnell sein Ammoniak.

Die anderen *Salze der Alkalien und alkalischen Erden* sind leicht löslich.

Das *Silbersalz* ist gallertartig und wird selbst im Dunkeln schnell zersetzt.

Gechlorte und gebromte Derivate der Komensäure.

§ 725. Die Chlorkomensäure[1], $C_{12}H_3ClO_{10} + 3$ Aq. Wenn man Komensäure in Wasser suspendirt und durch die Flüssigkeit einen Strom Chlorgas leitet, so löst sich ein Theil der Säure auf und die helle Flüssigkeit setzt nach einiger Zeit Krystalle von Chlorkomensäure ab.

Bei der Darstellung dieses Productes ist es vortheilhafter, wegen der grösseren Löslichkeit zweifach komensaures Ammoniak anzuwenden. Wenn man eine alkalische Lösung von Komensäure in Ammoniak mit Chlorgas behandelt, so fällt zuerst zweifach komensaures Ammoniak nieder. Nachdem das Chlor einige Stunden durch die Lösung des letzteren Salzes geleitet worden ist, setzen sich aus der Flüssigkeit Gruppen langer Nadeln von Chlorkomensäure ab, deren Menge auf Zusatz von Salzsäure zunimmt. Durch gelindes Abdampfen der Mutterlaugen erhält man eine neue Menge des Productes, obwohl etwas gefärbt; die letzten Mutterlaugen liefern Oxalsäure. Die Krystalle der Chlorkomensäure werden mit kaltem Wasser gewaschen und in siedendem Wasser gelöst.

Die Chlormekonsäure bildet kurze Prismen und sie enthalten 12,47 = 3 At. Wasser, das sie bei 100° abgeben. Sie ist leicht löslich in siedendem Wasser, weniger leicht löslich in kaltem Wasser; in der Wärme ist sie auch in Alkohol leicht löslich.

---

1) How (1851), a. a. O.

Bei der Destillation schmilzt sie und wird unter Entwickelung von viel Salzsäure schwarz; gegen das Ende zu sieht man eine kleine Menge einer krystallinischen Verbindung sublimiren, welche Pyromekonsäure zu sein scheint.

Sie giebt mit Eisenoxydsalzen dieselbe rothe Färbung wie die Mekonsäure und Komensäure.

Wenn man Zinnfeile in eine wässrige Lösung von Chlorkomensäure bringt, so entwickelt sich langsam Wasserstoffgas und in der Flüssigkeit findet sich sodann Salzsäure und Zink.

Salpetersäure zersetzt die Chlorkomensäure schnell unter Bildung von Salzsäure, Blausäure, Kohlensäure und Oxalsäure.

§ 726. Die chlorkomensauren Salze haben grosse Aehnlichkeit mit den komensauren Salzen; sie sind aber im Allgemeinen weit löslicher als jene.

Das neutrale Ammoniak-, Kali- und Natronsalz sind nur schwierig darzustellen; die sauren Salze der nämlichen Basen krystallisiren dagegen leicht.

Das saure Baryt- und Kalksalz erscheint in strahlenförmigen Krystallen, die sich beim Mengen einer Lösung von zweifach chlorkomensaurem Ammoniak mit Lösungen von Chlorbaryum und Chlorcalcium je nach der Concentration mehr oder minder schnell bilden. Die neutralen Salze der genannten Basen scheinen amorphe unlösliche Niederschläge zu sein.

Das saure Magnesiasalz entsteht beim Mengen von schwefelsaurer Magnesia mit zweifach chlorkomensaurem Ammoniak nach einiger Zeit im krystallisirten Zustande. Das neutrale Salz scheint unlöslich und amorph zu sein.

Das saure Kupfersalz ist ein krystallinischer Niederschlag, der sich sogleich beim Mischen von schwefelsaurem Kupferoxyd mit zweifach chlormekonsaurem Ammoniak bildet. Das neutrale Salz scheint unlöslich und amorph zu sein.

§ 727. Das neutrale Silbersalz, $C_{12}HAg_2ClO_{10}$ erhält man in Gestalt von gelben, amorphen Flocken, wenn man eine Lösung von Chlorkomensäure in einem geringen Ueberschuss von Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd mischt. Es ist unlöslich in siedendem Wasser; beim Trocknen nimmt es die Consistenz und das Aussehen von Thon an.

Das saure Silbersalz, $C_{12}H_2AgClO_{10}$ fällt in federähn-

lichen Krystallen nieder, wenn man salpetersaures Silberoxyd mit einer wässrigen Lösung von Chlorkomensäure mischt. Der Niederschlag krystallisirt aus siedendem Wasser in Nadeln. Nach How enthalten diese Krystalle 3 At. Wasser (4,44 Proc.) auf 2 At. des Salzes.

§ 728. Die Bromkomensäure [1], $C_{12} H_3 Br O_{10} + 3$ Aq. Die Komensäure löst sich leicht in Bromwasser zu einer farblosen Flüssigkeit auf. Aus dieser Flüssigkeit setzen sich nach einigen Stunden Krystalle von Bromkomensäure ab; in der Mutterlauge ist Oxalsäure enthalten, die jedenfalls von einer secundären Zersetzung herrührt.

Man erhält auch Bromkomensäure, wenn man Bromwasser über Mekonsäure giesst.

Die Bromkomensäure bildet schöne prismatische, in kaltem Wasser wenig lösliche Krystalle, die sich leicht in siedendem Wasser, sowie in heissem Alkohol auflösen. Sie ähnelt der Chlorkomensäure.

Durch Zink wird sie zersetzt; durch Salpetersäure in Bromwasserstoffsäure, Blausäure, Kohlensäure und Oxalsäure verwandelt.

§ 729. Die bromkomensauren Salze ähneln den chlorkomensauren Salzen ausserordentlich.

Die neutralen Salze der Alkalien lassen sich nur schwierig darstellen.

Das saure Ammoniaksalz krystallisirt in langen Nadeln.

Die sauren Salze des Natron und Kali krystallisiren gleichfalls.

Die sauren Salze der alkalischen Erden sind leicht löslich; die neutralen Salze sind unlöslich und amorph.

Das neutrale Silbersalz erhält man beim Mengen von salpetersaurem Silberoxyd mit einer Lösung von Bromkomensäure in einem geringen Ueberschusse von Ammoniak als gelben, amorphen Niederschlag. Das getrocknete Salz hat genau das Ansehen des entsprechenden chlorkomensauren Salzes.

Das saure Silbersalz, $C_{12} H_2 Ag Br O_{10}$ bildet sich in Gestalt von Flocken, wenn man in der Wärme eine wässrige Lösung von Bromkomensäure mit einer Lösung von salpetersaurem Silber-

---

1) How (1851), a. a. O.

oxyd mischt. Diese Flocken sind wenig löslich in kaltem Wasser, aus siedendem Wasser krystallisiren sie in kleinen, glänzenden Prismen.

Amide der Komensäure.

§ 730. Es ist nur das dem zweifach komensauren Ammoniak entsprechende Amid der Komensäure bekannt:

$$\underbrace{C_{12}H_5NO_8}_{\text{Komenaminsäure.}} = \underbrace{C_{12}H_3(NH_4)O_{10}}_{\text{Zweifach komensaures Ammoniak.}} - 2\,HO.$$

§ 731. Komenaminsäure [1], $C_{12}H_5NO_8 + 4$ Aq. Man erhält diese Säure, indem man zweifach komensaures Ammoniak einer höheren Temperatur aussetzt. Weit vortheilhafter ist es aber, diese Säure auf folgende Weise darzustellen: Man lässt eine Lösung von komensaurem Ammoniak sieden, so lange als sich noch Ammoniak entwickelt; die Flüssigkeit färbt sich und bildet beim Erkalten einen grauen Bodensatz aus unreinem komenaminsauren Ammoniak bestehend. Man löst ihn in Wasser, das mit einer kleinen Menge Salzsäure versetzt worden ist. Aus der Flüssigkeit setzen sich beim Erkalten noch gefärbte Schuppen von Komenaminsäure ab. Man reinigt das Product durch wiederholtes Krystallisiren aus siedendem Wasser oder mittelst eisenfreier Thierkohle.

Zu der Darstellung der Komenaminsäure lassen sich auch die gefärbten Mutterlaugen anwenden, die man bei der Reinigung der Mekonsäure erhält. Man übersättigt sie mit Ammoniak und erhält sie einige Stunden lang bei einer Temperatur, welche der Siedehitze nahe liegt. Sodann fällt man aus der erkalteten Flüssigkeit die Komenaminsäure durch Salzsäure.

Die Komenaminsäure erscheint in farblosen Tafeln oder glänzenden Blättchen, welche 18,84 Proc. = 4 At. Krystallwasser enthalten, welches dieselben bei 100° abgeben. In trockner Luft verlieren die Krystalle ihren Glanz und verwittern.

Sie ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Sie löst sich in gewöhnlichem siedenden Alkohol, aber nur sehr wenig in absolutem

1) How (1851), a. a. O.

Alkohol; ihre Lösung reagirt stark sauer. Sie ist leicht löslich in Mineralsäuren und Alkalien. Wenn man zu ihrer Lösung in Mineralsäuren so viel Ammoniak hinzusetzt, um die Lösung nicht vollständig zu neutralisiren, so bildet sich ein sandiger Niederschlag von komenaminsaurem Ammoniak.

Ihre wässrige Lösung färbt Eisenoxydsalze schön purpurroth; diese Färbung verschwindet auf Zusatz einiger Tropfen einer Mineralsäure, tritt aber beim Verdünnen der Flüssigkeit mit viel Wasser wieder hervor.

Beim Sieden mit Aetzkali entwickelt die Komenaminsäure Ammoniak und verwandelt sich in Komensäure.

§ 732. Die komenaminsauren Salze sind einbasische Salze; man kennt auch mehrere basirte Salze.

Wenn man zu der Komenaminsäure eine gewisse Menge Ammoniak, Kali oder Natron setzt, so erhält man sauer reagirende und leicht krystallisirende Salze; obgleich diese Salze nur neutrale Salze sind. Eine Lösung von Komenaminsäure in wenig Wasser bleibt vollkommen klar, wenn man sie mit einem Alkali übersättigt; wenn man dazu Ammoniak anwendet und die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne verdampft, so bleibt als Rückstand ein sauer reagirendes Salz.

Die Lösung der Komenaminsäure löst kohlensaure Erden unter Aufbrausen. Wenn man überschüssige Säure anwendet, so erhält man ein sauer reagirendes, krystallinisches Salz; wendet man hingegen überschüssiges, kohlensaures Salz an, so bleibt fast alle Säure unlöslich als basisches Salz zurück.

Das komenaminsaure Ammoniak, $C_{12}H_4(NH_4)NO_8$ ist ein wasserfreies Salz. Die Komensäure löst sich leicht in Ammoniak; ist letzteres im Ueberschuss angewendet worden, so scheidet die Lösung selbst beim längeren Stehen nichts ab. Wenn man aber zu der siedenden Lösung der Komenaminsäure eine solche Menge Ammoniak gesetzt hat, dass die Flüssigkeit noch sauer reagirt, so krystallisirt das komenaminsaure Ammoniak beim Erkalten in kleinen Körnern, die unter dem Mikroskop als concentrisch gruppirte Büschel erscheinen. Diese Krystalle lösen sich leicht in siedendem Wasser, setzen sich aber nicht schnell beim Erkalten ab. Wenn man ihre Lösung durch Ammoniak alkalisch macht, so wird die Flüssigkeit opalisirend.

Der komenaminsaure Baryt, $C_{12}H_4BaNO_8 + 2 Aq.$ setzt sich beim Mischen einer Lösung von komenaminsaurem Ammoniak mit einer Lösung von Chlorbaryum in sternförmig gruppirten Nadeln ab; er reagirt sauer und lässt sich aus siedendem Wasser umkrystallisiren.

Wenn man Chlorbaryum mit einer ammoniakalischen Lösung von komenaminsaurem Ammoniak mischt, so erhält man einen schweren, gelben Niederschlag von basisch komenaminsaurem Baryt, $C_{12}H_4BaNO_8, BaO, HO + Aq.$ Dieses Salz verliert bei 100° 2,83 Proc. = 1 At. Wasser.

Der komenaminsaure Kalk ähnelt dem Barytsalz. Man kennt auch ein *basisches* Kalksalz.

Das komenaminsaure Kupferoxyd ist ein grauer Niederschlag, den man mit schwefelsaurem Kupferoxyd und komenaminsaurem Ammoniak darstellt.

Das komenaminsaure Bleioxyd ist ein weisser Niederschlag, den man mit komenaminsaurem Ammoniak und essigsaurem Bleioxyd darstellt. Mit ammoniakalischem komenaminsauren Ammoniak erhält man einen anderen weissen Niederschlag, welcher ein basisches Salz zu sein scheint.

Das komenaminsaure Silberoxyd setzt sich beim Mischen von salpetersaurem Silberoxyd mit einer Lösung von komenaminsaurem Ammoniak als weisser, gallertartiger Niederschlag ab; dieser Niederschlag wird durch siedendes Wasser zum Theil zersetzt. Wenn man die Lösung des komenaminsauren Ammoniaks ammoniakalisch macht, so erhält man gelbliche Flocken, welche fast augenblicklich schwarz werden.

Pyromekonsäure[1]).

Synon.: Sertürner's sublimirte Mekonsäure.

Zusammensetzung: $C_{10}H_4O_6 = C_{10}H_3O_5, HO.$

§ 733. Wenn man Mekonsäure bis zu 220° erhitzt, so entwickelt sich Kohlensäure und die Mekonsäure verwandelt sich in

1) Sertürner (1817), Gilbert's Ann. LVII. p. 173; Robiquet, Ann. de Chim. et de Phys. V. p. 282; LI. p. 236; Stenhouse, Ann. der Chem. und Pharm. XLIX. p. 18; Journ. für prakt. Chem. XXXII. p. 257.

Komensäure; wenn diese letztere noch höher erhitzt wird, so destillirt Pyromekonsäure über, deren Quantität ungefähr das Fünftel der angewendeten Mekonsäure beträgt. Die Destillation geht leicht von Statten, aber zugleich geht eine secundäre Zersetzung vor sich, so dass etwas Wasser und Essigsäure übergeht, während eine nicht flüchtige Substanz in der Retorte zurückbleibt, welche bei stärkerem Erhitzen ebenfalls brenzliche Producte liefert.

Man reinigt die Pyromekonsäure durch Auspressen zwischen Fliesspapier und Sublimiren bei gelinder Wärme. Man kann sie auch in der Wärme entweder in Wasser oder in Alkohol auflösen und sie dadurch beim Erkalten krystallisirt erhalten.

Nach Stenhouse erhält man die Pyromekonsäure in grosser Menge bei der trocknen Destillation des zweifach mekonsauren Kupferoxydes; bei der Destillation des neutralen mekonsauren Kupferoxydes erhält man nur geringe Mengen.

Die Pyromekonsäure ist farblos und krystallisirt in Nadeln, Tafeln oder Oktaëdern. Ihr Geschmack ist sehr sauer und hintennach bitter. Sie schmilzt zwischen 120 und 125° und fliesst dann wie ein Oel; sie sublimirt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol; ihre Lösung röthet kaum Lakmus, reducirt Goldsalze in der Siedehitze und färbt Eisenoxydsalze roth.

Bei 100° verflüchtigt sie sich nach und nach vollständig; an dieser Eigenschaft erkennt man ihre Reinheit. Die gewöhnlich in dem Product der ersten Sublimation enthaltene Parakomensäure ist bei dieser Temperatur nicht flüchtig.

Chlor wirkt lebhaft auf die Pyromekonsäure ein und bildet Oxalsäure. Brom verwandelt die Pyromekonsäure in Brompyromekonsäure (§ 735) und in Oxalsäure.

Nach Cahours wirkt das Brom lebhaft auf eine Auflösung von Pyromekonsäure in Kali ein, wobei sich ein röthliches, schweres Oel bildet und zugleich ein stechender Geruch wahrzunehmen ist. Salpetersäure greift die Pyromekonsäure energisch unter Bildung von Oxalsäure und Blausäure an. Schwefelsäure ist in der Kälte ohne Einwirkung, in der Wärme löst sich aber die Pyromekonsäure darin auf und scheidet sich beim Erkalten wieder ab.

Die wässrige Lösung der Pyromekonsäure bildet mit Chlorbaryum, Chlorcalcium, Chlorstrontium und schwefelsaurer Magnesia,

weder in der Kälte, noch in der Wärme, noch auf Zusatz von etwas Ammoniak einen Niederschlag. Mit Quecksilberchlorid bildet sich nach einiger Zeit ein weisser, amorpher Niederschlag, der sich beim Sieden auflöst.

Essigsaures Bleioxyd wird durch Pyromekonsäure nicht gefällt.

Die Pyromekonsäure lässt sich weder durch ein Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure, noch durch Leiten von Salzsäure durch eine Auflösung von Pyromekonsäure in absolutem Alkohol ätherificiren.

Die Pyromekonsäure ist mit der Pyroschleimsäure isomer; die Unterschiede beider Säuren sind schon früher (§ 691) angegeben worden.

Metallderivate der Pyromekonsäure. Pyromekonsaure Salze.

§ 734. Die Pyromekonsäure ist eine einbasische schwache Säure; die neutralen Salze derselben enthalten

Pyromekonsaure Salze $C_{10} H_3 M O_6 = C_{10} H_3 O_5, M O$.

Die Alkalisalze der Pyromekonsäure sind nur in Lösung bekannt.

Die Pyromekonsäure zersetzt die kohlensauren Salze nicht. Ein einziger Tropfen Kalilösung, den man zu einer Lösung von Pyromekonsäure setzt, ertheilt der Flüssigkeit eine alkalische Reaction.

Die pyromekonsauren Salze sind hauptsächlich von Stenhouse und Brown untersucht worden [1]; sie haben dieselbe Zusammensetzung wie die entsprechenden pyroschleimsauren Salze.

§ 735 α. Pyromekonsaures Ammoniak scheint nicht zu existiren. Die Lösung der Pyromekonsäure in Ammoniak giebt beim freiwilligen Verdunsten nur Krystalle von Pyromekonsäure.

Pyromekonsaures Kali lässt sich nicht darstellen. Eine Auflösung von Pyromekonsäure in Aetzkali giebt nur Krystalle von Pyromekonsäure.

---

1) Stenhouse, Ann. der Chem. und Pharm. XLIX. p. 18; Brown, ibid. LXXXIV. p. 32; Journ. für prakt. Chem. LVIII. p. 230; Pharm. Centralbl. 1852 p. 645; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1852 p. 489.

Pyromekonsaurer Baryt, $C_{10}H_{3}BaO_{6} + Aq$. Wenn man eine ammoniakalische Lösung von Pyromekonsäure in der Wärme mit essigsaurem Baryt mischt, so bildet sich nach einiger Zeit ein Niederschlag aus kleinen, seideglänzenden, farblosen Nadeln von pyromekonsaurem Baryt bestehend. Bei Anwendung von verdünnten Flüssigkeiten setzt sich das Salz erst nach längerer Zeit ab. Es ist leichter löslich in Wasser als die übrigen pyromekonsauren Salze der alkalischen Erden; in Alkohol ist es wenig löslich. Bei 100° verliert es nichts von seinem Gewicht.

Pyromekonsaurer Strontian, $C_{10}H_{3}SrO_{6} + Aq$. Beim Mischen einer weingeistigen Lösung von salpetersaurem Strontian mit einer weingeistigen, etwas ammoniakalischen Lösung von Mekonsäure bildet sich ein aus seideglänzenden Nadeln bestehender Niederschlag. Dieses Salz ist in der Kälte in Wasser und Alkohol wenig löslich; in der Wärme ist es darin leichter löslich und reagirt stark alkalisch. Bei 100° verliert es nichts von seinem Gewicht, bei höherer Temperatur verbrennt es unter geringer Explosion.

Pyromekonsaurer Kalk, $C_{10}H_{3}CaO_{6} + Aq$. Man erhält dieses Salz in kleinen, seideglänzenden Nadeln, wenn man eine warme und ammoniakalische Lösung von Pyromekonsäure zu einer im Ueberschuss vorhandenen Lösung von essigsaurem Kalk setzt. Das nämliche Salz bildet sich beim Erhitzen einer Lösung von Pyromekonsäure mit Kalkhydrat.

Es ist wenig löslich in siedendem Alkohol, und wenig löslicher in Wasser, aus welchem es sich beim Erkalten in ziemlich grossen Krystallen absetzt.

Pyromekonsaure Magnesia, $C_{10}H_{3}MgO_{6}$. Eine warme und wässrige Lösung von Pyromekonsäure giebt mit essigsaurer Magnesia einen weissen, amorphen, in Wasser und Alkohol löslichen Niederschlag. Dieser Niederschlag ist wasserfrei.

Pyromekonsaures Kupferoxyd, $C_{10}H_{3}CuO_{6}$. Wenn man überschüssiges Kupferoxydhydrat mit einer Lösung von Pyromekonsäure kocht, so färbt sich die Flüssigkeit grün und setzt beim Erkalten ein smaragdgrünes Salz in dünnen Nadeln ab, die sich sehr wenig in Wasser und Alkohol lösen. Das nämliche Salz erhält man beim Mengen einer Lösung von schwefelsaurem Cuprammonium mit einer wässrigen und warmen Lösung von Pyromekonsäure.

Pyromekonsaures Eisenoxyd, $C_{10}H_{3}feO_{6} = 3C_{10}H_{3}O_{5}$,

Fe_2O_3. Wenn man Eisenoxydhydrat mit einer Lösung von Pyromekonsäure kocht, so entsteht ein in Wasser unlösliches, rothbraunes Pulver; auf Zusatz einiger Tropfen Säure löst es sich aber mit schönrother Farbe auf und setzt sich beim Erkalten in zinnoberrothen Krystallen ab. Man erhält dieselben ferner, wenn man schwefelsaures Eisenoxyd zu einer verdünnten und siedenden Lösung von Mekonsäure, oder Eisenchlorid zu einer concentrirten siedenden Lösung der nämlichen Säure setzt. Die Krystalle sind in diesem Falle blutroth und bilden deutliche Rhomboeder. Sie sind wasserfrei.

Pyromekonsaures Bleioxyd, $C_{10}H_3PbO_6$. Bleioxydhydrat ist in Pyromekonsäure löslich; so wie die Flüssigkeit sich dem Sättigungspunkte nähert, setzt sich das pyromekonsaure Bleioxyd als weisses Pulver von der angeführten Zusammensetzung ab.

Pyromekonsaures Silberoxyd, $C_{10}H_3AgO_6$. Wenn man eine Auflösung von Pyromekonsäure mit Silberoxyd digerirt, so bildet sich eine hellgraue, voluminöse Verbindung, die sich schon in der Kälte unter Schwärzung zersetzt. Wenn man zu einer Lösung von Pyromekonsäure salpetersaures Silberoxyd setzt, so entsteht kein Niederschlag und die Flüssigkeit färbt sich nicht; wenn man aber sieden lässt, so wird das Silber zum Theil reducirt. Wenn man vorher zu der Lösung des salpetersauren Silberoxydes einige Tropfen Ammoniak gesetzt hat, so bewirkt die Pyromekonsäure sogleich einen gelben, gallertartigen Niederschlag; dieser Niederschlag wird selbst im leeren Raume schnell braun.

Gebromte und gejodete Derivate der Pyromekonsäure [1]).

§ 735 β. Die Brompyromekonsäure, $C_{10}H_3BrO_6$. Wenn man zu einer wässrigen concentrirten Lösung von Pyromekonsäure Bromwasser setzt, so zersetzt sich das Bromwasser und aus der Flüssigkeit setzen sich beim ruhigen Stehen farblose Prismen der Pyromekonsäure ab. Bei dieser Darstellung hat man sorgfältig die Anwendung von überschüssigem Bromwasser zu vermeiden, weil sonst in Folge einer secundären Zersetzung, sich nur Oxalsäure bilden würde.

1) Brown (1852), a. a. O.

Die Brompyromekonsäure ist in kaltem Wasser wenig löslich, etwas löslicher in siedendem Wasser; die Lösung röthet Lakmus. Siedender Alkohol löst sie leicht auf und setzt sie in schönen, fasrigen Tafeln, oder wenn das Abkühlen langsam vor sich geht, in Prismen ab.

Sie färbt Eisenoxydsalze dunkelpurpurroth.

Schwefelsäure löst sie unverändert auf; Salpetersäure zersetzt sie unter Aufbrausen.

Bei der Destillation schmilzt die Pyromekonsäure, wird schwarz und entwickelt Bromwasserstoffsäure in reichlicher Menge. Wenn man die Wärme unterhält, so sublimirt ein krystallinischer Körper.

Die Brompyromekonsäure ist eine einbasische Säure. Sie fällt salpetersaures Silberoxyd nicht, und reducirt auch dasselbe selbst in der Siedehitze nicht. Lösungen von Chlorbaryum, Chlorcalcium und schwefelsaurer Magnesia werden selbst bei Gegenwart von Ammoniak durch Brompyromekonsäure nicht gefällt. In der Kälte wirkt diese Säure auf ammoniakalisches schwefelsaures Kupferoxyd nicht ein, in der Wärme aber bildet sich ein bläulicher Niederschlag.

Das Bleisalz enthält $C_{10} H_2 Br Pb O_6$ (+ Aq.; nach Brown). Eine weingeistige und warme Lösung von Brompyromekonsäure giebt mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Bleioxyd, einen weissen, aus kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag. Dieses Salz ist unlöslich in Wasser und Alkohol. Man erhält es ferner, aber gefärbt, wenn man eine wässrige Lösung von Pyromekonsäure mit einer ammoniakalischen Lösung von essigsaurem Bleioxyd mischt.

§ 736. Die Jodpyromekonsäure kann nach Brown auch dargestellt werden.

Propionsäurereihe.

§ 737. Diese Reihe, deren Kern die Propionsäure ist, umfasst folgende sechs Gruppen:

I. die *Aethylgruppe*,
II. die *Allylgruppe*,
III. die *Propionsäure-* oder Aethyl-Ameisensäure*gruppe*,
IV. die *Angelicasäuregruppe*,
V. die *Bernsteinsäure-* oder Aethyl-Oxalsäure*gruppe*,
VI. die *Zuckergruppe*.

Die diesen Gruppen angehörenden Verbindungen haben in den schon beschriebenen Reihen ihre Homologen, so ist die Aethylgruppe homolog mit der Methylgruppe (§ 318); die Propionsäuregruppe homolog mit der Essigsäuregruppe (§ 424) und der Ameisensäuregruppe (§ 126); die Angelicasäuregruppe homolog mit der Acrylsäuregruppe (§ 512) und die Bernsteinsäuregruppe homolog mit der Oxalsäuregruppe (§ 137). Von der Allylgruppe und der Zuckergruppe sind bis jetzt keine Homologen bekannt.

I. *Die Aethylgruppe.*

§ 738. Die dieser Gruppe angehörenden Verbindungen sind unter dem Namen der gewöhnlichen oder Aethyl-Aether bekannt; sie sind homolog mit den Verbindungen der Methylgruppe

in der Essigsäurereihe, und repräsentiren ebenso wie diese letzteren Verbindungen der Mineralchemie, worin der Wasserstoff durch sein Aequivalent Aethyl C_4H_5 ersetzt worden ist. Die Metamorphosen der Aethylverbindung sind denen der Methylverbindungen vollkommen ähnlich. Ebenso wie diese letzteren durch Oxydation in Ameisensäure übergehen, bilden die Aethylverbindungen, indem sie sich oxydiren, Essigsäure oder Derivate dieser Säure. In der Aethylgruppe findet man auch einen Kohlenwasserstoff C_4H_4, das Aethylen oder ölbildende Gas, welches mit dem Methylen der Methylgruppe homolog ist.

Die Hauptglieder der Aethylgruppe sind:

Aethylen oder ölbildendes Gas	C_4H_4	
Aethyl	C_8H_{10}	$= \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}$,
Aethylwasserstoff	C_4H_6	$= \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}$,
Aethyloxydhydrat oder Alkohol	$C_4H_6O_2$	$= \left.\begin{matrix}C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\}$,
Aethyloxyd oder Aether	$C_8H_{10}O_2$	$= \left.\begin{matrix}C_4H_5O\\C_4H_5O\end{matrix}\right\}$,
Aethylsulfhydrat od. Mercaptan	$C_4H_6S_2$	$= \left.\begin{matrix}C_4H_5S\\HS\end{matrix}\right\}$,
Aethylsulfuret oder Schwefelwasserstoffäther	$C_8H_{10}S_2$	$= \left.\begin{matrix}C_4H_5S\\C_4H_5S\end{matrix}\right\}$,
Aethyl-Bisulfuret	$C_8H_{10}S_4$	$= \left.\begin{matrix}C_4H_5S_2\\C_4H_5S_2\end{matrix}\right\}$,
Schwefligsaure Verbindungen des Aethyls. a. Aethyl-schweflige Säure	$C_4H_6S_2O_6$	$= \left.\begin{matrix}C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\} S_2O_4$,
b. Chlor-Aethyl-Schweflige Säure	$C_4H_5ClS_2O_4$	$= \left.\begin{matrix}C_4H_5\\Cl\end{matrix}\right\} S_2O_4$,
c. Schwefligsaures Aethyloxyd	$C_8H_{10}S_2O_6$	$= \left.\begin{matrix}C_4H_5O\\C_4H_5O\end{matrix}\right\} S_2O_4$,
Schwefelsaure Verbindungen des Aethyls. a. Aethyl-Schwefelsäure.	$C_4H_6S_2O_8$	$= \left.\begin{matrix}C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\} S_2O_6$,
b. Schwefelsaures Aethyloxyd	$C_8H_{10}S_2O_8$	$= \left.\begin{matrix}C_4H_5O\\C_4H_5O\end{matrix}\right\} S_2O_6$,

	Aethylselenhydrat	$C_4H_6Se_2$	$= \left.\begin{matrix} C_4H_5Se \\ H\,Se \end{matrix}\right\},$
	Aethylseleniür	$C_8H_{10}Se_2$	$= \left.\begin{matrix} C_4H_5Se \\ C_4H_5Se \end{matrix}\right\},$
	Aethyltellurür	$C_8H_{10}Te_2$	$= \left.\begin{matrix} C_4H_5Te \\ C_4H_5Te \end{matrix}\right\},$
	Aethylfluorür	C_4H_5Fl	$= \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ Fl \end{matrix}\right\},$
	Aethylchlorür	C_4H_5Cl	$= \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\},$
	Aethylbromür	C_4H_5Br	$= \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ Br \end{matrix}\right\},$
	Aethyljodür	C_4H_5J	$= \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ J \end{matrix}\right\},$
Aethyl-Ammoniake	a. Aethylamin	C_4H_7N	$= N\left\{\begin{matrix} C_4H_5 \\ H, \\ H \end{matrix}\right.$
	b. Diäthylamin	$C_8H_{11}N$	$= N\left\{\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5, \\ H \end{matrix}\right.$
	c. Triäthylamin	$C_{12}H_{15}N$	$= N\left\{\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5, \\ C_4H_5 \end{matrix}\right.$
	d. Tetrāthyl-Ammoniumoxydhydrat	$C_{16}H_{21}NO_2$	$= \left.\begin{matrix} N(C_4H_5)_4.O \\ HO \end{matrix}\right\}.$
	Salpetrigsaures Aethyloxyd	$C_4H_5NO_4$	$= \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ NO_4 \end{matrix}\right\},$
	Salpetersaures Aethyloxyd	$C_4H_5NO_6$	$= \left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ NO_4.O \end{matrix}\right\},$
	Aethyl-Phosphorige Säure	$C_4H_7PO_6$	$= \left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ HO \\ HO \end{matrix}\right\}PO_3,$
Phosphors. Aethyloxyd	a. Aethyl-Phosphorsäure	$C_4H_7PO_8$	$= \left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ HO \\ HO \end{matrix}\right\}PO_5,$
	b. Diäthyl-Phosphorsäure	$C_8H_{11}PO_8$	$= \left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ C_4H_5O \\ HO \end{matrix}\right\}PO_5,$
	c. Phosphorsaures Aethyloxyd	$C_{12}H_{15}PO_8$	$= \left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ C_4H_5O \\ C_4H_5O \end{matrix}\right\}PO_5.$

Borsaures Aethyloxyd $C_{12}H_{15}BO_6 = \left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ C_4H_5O \\ C_4H_5O \end{matrix}\right\} BO_3$,

Kieselsaures Aethyloxyd $C_{16}H_{20}Si_2O_8 = \left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ C_4H_5O \\ C_4H_5O \\ C_4H_5O \end{matrix}\right\} Si_2O_4$,

Antimon-Aethyl $C_{12}H_{15}Sb = Sb\left\{\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right.$,

Wismuth-Aethyl $C_{12}H_{15}Bi = Bi\left\{\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right.$,

Zinn-Aethyl $C_4H_5Sn = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ Sn \end{matrix}\right\}$,

Blei-Aethyl $C_{12}H_{15}Pb_2$?

Arsen-Aethyl $C_{12}H_{15}As = As\left\{\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right.$.

Der Alkohol oder das Aethyloxydhydrat ist die Substanz, vermittelst welcher man gewöhnlich durch doppelte Zersetzung die vorstehenden Verbindungen erhält; der Alkohol bildet sich durch Umwandelung des Krümelzuckers (§ 981, *Zuckergruppe*) unter dem Einflusse der Fermente.

Die Aethylverbindungen schliessen sich durch das Aethylcyanür (§ 202) an die Propionsäuregruppe an; das Aethylcyanür verwandelt sich nämlich durch siedendes Kali unter Ammoniakentwickelung in propionsaures Kali; das propionsaure Kali lässt sich auch seinerseits durch wasserentziehende Substanzen in Aethylcyanür (Propionitril) überführen. Diese Reactionen sind denen ähnlich, die man bei dem Methylcyanür und dem essigsauren Ammoniak bemerkt, welche beiden Körper der Essigsäuregruppe homolog mit dem Aethylcyanür und dem propionsauren Ammoniak sind. Es lässt sich demnach die Propionsäure als Ameisensäure betrachten, in welcher der nicht basische Wasserstoff durch Aethyl ersetzt worden ist[1]).

Die Aethylverbindungen scheinen sich auch direct der Aepfelsäuregruppe (*Essigsäurereihe*) und folglich auch der Bernstein-

1) Vergl. § [illegible] die theoretischen Entwickelungen bezüglich der Essigsäure.

säuregruppe (*Propionsäurereihe*) anzuschliessen; in dem Rückstand der Darstellung des salpetersauren Aethyloxydes mittelst Alkohol und Salpetersäure findet sich nämlich Aepfelsäure; dieser Rückstand geht bei der Gährung in Bernsteinsäure über.

Endlich knüpfen sich, wie schon oben erwähnt worden ist, die Aethylverbindungen in Folge der Metamorphose, die sie durch oxydirende Agentien erleiden, an die Essigsäuregruppe. Es sei noch bemerkt, dass das Chlor die meisten Aethylverbindungen auf die nämliche Weise umwandelt: das Aldehyd oder Acetylhydrür, das Chloral oder dreifach gechlorte Acetylhydrür, die Essigsäure u. s. w. sind die hauptsächlichsten Essigsäureverbindungen, die man durch die Einwirkung des Chlors auf die Aethylverbindungen erhält. Oft beginnt das Chlor bei seiner Einwirkung auf diese Verbindungen H_2 des Aethyls durch Cl_2 zu ersetzen. Die Aether der Aethylreihe, in welchen diese Substitution stattgefunden hat, werden durch Kali angegriffen und bilden essigsaures Kali, auf die nämliche Weise, als repräsentirte das gechlorte Radikal $C_4 H_3 Cl_2$ Acetyl, in welchem der Sauerstoff durch Chlor ersetzt worden ist:

$C_4 H_5$ Aethyl,
$C_4 H_3 O_2$ Acetyl,
$C_4 H_3 Cl_2$ Chloracetyl.

Diese Beziehungen sind dieselben, wie zwischen dem Methyl, Formyl und dem Chloroformyl (§ 319).

Oelbildendes Gas.

Syn. Kohlenwasserstoff in maximo, Elayl, Aetherin, Vinylwasserstoff.

Zusammensetzung: $C_4 H_4$.

§ 739. Dieser Körper[1]) wurde im Jahre 1795 durch vier holländische Chemiker, Deimann, Paets von Troostwyk, Bondt und Lauwerenburgh entdeckt. Er bildet sich bei der Destillation vieler organischen Substanzen, namentlich der Harze, der Fette, des Kautschuks, der Steinkohlen etc.; aus diesem Gase besteht ferner

1) Deimann u. s. w. (1795), Ann. de Chim. XXI. p. 48; Berthollet, Mémoires de l'Institut IV. p. 269; Th. de Saussure, Ann. de Chim. LXXVIII. p. 57; Faraday, Biblioth. univers. de Genève, nouv. sér. LIX. p. 144; Marchand, Journ. für prakt. Chem. XXVI. p. 478.

der leuchtende Theil des gewöhnlichen Leuchtgases. Man erhält es endlich auch beim Erhitzen von Alkohol mit überschüssiger Schwefelsäure oder Borsäure.

Um dieses Gas im reinen Zustande zu erhalten, erhitzt man ein Gemenge von 1 Th. Alkohol mit 6—7 Th. concentrirter Schwefelsäure und fängt das sich entwickelnde Gas auf, nachdem man es durch Kalkmilch und durch concentrirte Schwefelsäure geleitet hat; erstere absorbirt die beigemengte schweflige Säure, letztere die Aether- und Alkoholdämpfe. Nach und nach schwärzt sich der Rückstand in der Retorte und erstarrt endlich zu einer Gallerte [1]).

Wenn man von den Nebenproducten absieht, so besteht die Reaction ganz einfach in einer Entwässerung des Alkohols:

$$\underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol.}} = \underbrace{C_4H_4}_{\text{Oelbildendes Gas.}} + 2\,HO.$$

Es ist jedoch wahrscheinlich, dass sich zuerst eine Verbindung der Schwefelsäure mit dem Alkohol (Aethyl-Schwefelsäure) bildet, welche in der Wärme unter Bildung von ölbildendem Gase zersetzt wird.

Man kann auch nach Mitscherlich [2]) Dämpfe von Alkohol von 80 Proc. in einen Ballon leiten, in welchem sich ein im Sieden (bei 160—165°) erhaltenes Gemenge von 10 Th. concentrirter Schwefelsäure und 3 Th. Wasser befindet. Das erhaltene Gas muss ebenfalls durch Waschen von beigemengten Alkohol- und Aetherdämpfen befreit werden.

Eine andere von Ebelmen vorgeschlagene Darstellungsmethode [3]) gründet sich auf die Zersetzung des Borsäureäthers in der Wärme. Man mengt in einer Retorte 4 Th. fein gepulverte, geschmolzene Borsäure mit 1 Th. absolutem Weingeist; beim Erwärmen dieses Gemenges bildet sich eine reichliche Menge von ölbildendem Gase, welches nur durch Waschen mit Wasser gereinigt zu werden braucht;

---

1) Ueber den schwarzen Rückstand (*Thiomelansäure*) bei der Bereitung des ölbildenden Gases siehe G. Bischof, Schweigger's Journ. XLI. p. 319; Erdmann und Marchand, Journ. für prakt. Chem. XV. p. 13; Lose, Poggend. Ann. XLVII. p. 619; Erdmann, Journ. für prakt. Chem. XXI. p. 291.

2) Mitscherlich, Ann. de Chim. et de Phys. (3) VII. p. 12.

3) Ebelmen, ibid. (3) XVI. p. 136.

der Rückstand in der Retorte kann zu einer neuen Darstellung dienen. Bei diesem Verfahren muss man Acht geben, dass die Gasentwickelungsröhren sich nicht durch die Borsäure verstopfen; es ist deshalb anzurathen, zu dieser Operation weite Röhren anzuwenden.

Das ölbildende Gas ist farblos, ohne Geschmack und von schwachem eigenthümlichen Geruche. Sein spec. Gewicht ist 0,9784 (Saussure). Es wird durch gleichzeitige Einwirkung von starkem Drucke und einer Kälte von — 110°, welche letztere man durch ein Gemisch von Aether und fester Kohlensäure erzeugt, flüssig. Die Flüssigkeit ist klar und siedet noch nicht bei — 110° (Faraday).

Das ölbildende Gas ist irrespirabel; es ist sehr wenig löslich in Wasser und löst sich auch nur in kleiner Menge in concentrirter Schwefelsäure, Alkohol und Aether.

Es ist entzündlich und brennt mit weisser, leuchtender Flamme. Mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft gemengt, detonirt es durch den elektrischen Funken oder bei Annäherung eines brennenden Körpers. Nach Döbereiner wird ein Gemenge von ölbildendem Gas mit Sauerstoff durch Platinmohr in Essigsäure verwandelt [1]).

Von wasserfreier Schwefelsäure wird das ölbildende Gas in grosser Menge unter Bildung von Krystallen von wasserfreier Aethionsäure (§ 760) absorbirt.

Ein Gemenge von 2 Vol. Chlor und 1 Vol. ölbildendem Gase brennt bei Annäherung eines brennenden Körpers mit rother Flamme; es bildet sich dabei Salzsäure unter reichlicher Abscheidung von Kohle. Das ölbildende Gas verbindet sich direct mit Chlor, Brom und Jod (siehe *gechlorte, gebromte* und *gejodete Derivate des ölbildenden Gases*, §§ 743, 750 und 753). Das Chlorjod absorbirt ölbildendes Gas unter Bildung einer farblosen Flüssigkeit, welche ätherartig riecht und bei 0° zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Schwefelchlorür bildet mit ölbildendem Gase eine klebrige, stinkende Flüssigkeit [2]).

Das ölbildende Gas zersetzt sich in der Rothglühhitze in Kohle und Methylwasserstoff (Sumpfgas):

1) Döbereiner, Ann. der Chemie und Pharm. XIV. p. 14.
2) Despretz, Ann. de Chim. et de Phys. XXI. p. 438.

$$\underbrace{C_4 H_4}_{\text{Oelbildendes Gas.}} = C_2 + \underbrace{C_2 H_4}_{\text{Methylwasserstoff.}}$$

§ 740. Leuchtgas. Die ersten Versuche, Gas zur Beleuchtung anzuwenden, sind von Lord Dundonald auf seinem Landsitze Culross-Abtei angestellt und beschrieben worden. Anfänglich handelte es sich um die Gewinnung von Steinkohlentheer als Nebenproduct der Coaksbereitung. Die Arbeiter hatten in der Kühlvorlage, in der sich der Theer absetzte, eiserne Röhren eingekittet und pflegten das aus diesen Röhren entweichende Gas zur Beleuchtung zu benutzen. Der Lord selbst verbrannte das Gas in der Abtei als Gegenstand der Curiosität. Der Anfang der eigentlichen Gasbeleuchtung datirt sich aber vom Jahre 1792, wo der Engländer William Murdoch sein Haus und seine Werkstätte zu Redruth in Cornwall mit aus Steinkohlen dargestelltem Gas beleuchtete. Sein Verfahren wurde aber erst etwa 10 Jahre später bekannt, weshalb denn die Franzosen ihrem Landsmann Lebon, der 1801 mit einem aus Holz gewonnenen Gase seine Wohnung nebst Garten erleuchtete, diese Erfindung zuschreiben. Die erste Gasbeleuchtung im Grossen wurde 1802 von Murdoch in einer Maschinenfabrik bei Birmingham und 1804 in einer Spinnerei zu Manchester ausgeführt. Von nun an fand die Gasbeleuchtung immer weitere und grossartigere Anwendung.

Die zur Leuchtgasfabrikation angewendeten Rohmaterialien enthalten sämmtlich bedeutende Mengen von Kohlenstoff und Wasserstoff, die beiden constituirenden Bestandtheile des Leuchtgases: Steinkohlen, Harz, Oel, Holz, Torf, die durch Zersetzung des in den Tuchfabriken abfallenden Seifenwassers erhaltenen Fettsubstanzen u. s. w. dienen zur Darstellung des Leuchtgases. Von allen diesen Substanzen liefert die Steinkohle das wohlfeilste Gas, weshalb dieselbe am häufigsten benutzt wird. Man bringt die Steinkohlen in gusseiserne Retorten, die man so lange bis zum Rothglühen erhitzt, bis die Zersetzung vollständig vor sich gegangen ist.

Die Producte dieser Zersetzung [1]) sind zahlreich und von der Temperatur abhängig, bei welcher die Zersetzung vor sich ging;

---

1) Siehe den dritten Theil: *Brenzproducte.*

eben so ist die Qualität der angewendeten Steinkohle auf die Natur der Zersetzungsproducte von grossem Einflusse. Es lassen sich hauptsächlich drei Arten von Producten unterscheiden; nämlich eine schwarze, ölige Flüssigkeit, Steinkohlentheer genannt, welche brenzliche Oele, phenylige Säure, Benzol, Naphtalin, Anthraken und andere feste Kohlenwasserstoffe enthält; eine ammoniakhaltige wässrige Flüssigkeit, ferner Gase und Dämpfe, die man unter dem Namen Steinkohlengas zusammenfasst, und endlich der Rückstand der Destillation, eine schwarze, compacte Kohle, die unter dem Namen Kok (Coak, Kohk) bekannt ist.

Das Steinkohlengas besteht wesentlich aus ölbildendem Gas, Sumpfgas (Methylwasserstoff), Kohlenoxyd, Wasserstoff, Kohlensäure, Dämpfen sehr flüchtiger Kohlenwasserstoffe und kleinen Mengen von Stickstoff. Es enthält ausserdem kleine Mengen von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoffdämpfen, wenn die angewendete Steinkohle Schwefelkies enthielt; zuweilen finden sich auch Spuren von Blausäure oder Cyanammonium darin, welche durch die Einwirkung des Ammoniaks auf die Kohle entstanden sind.

Sowie das Gas den Retorten entströmt, kann es nicht zur Beleuchtung angewendet werden; es enthält eine grosse Menge fremder Stoffe, die sein Leuchtvermögen vermindern und deshalb entfernt werden müssen. Man reinigt das Gas auf folgende Weise: Man leitet die bei der Destillation sich entwickelnden Gase in einen Cylinder, in welchem sich Theer und Theerwasser condensiren; nach dieser ersten Abscheidung der condensirbaren Substanzen gelangt das Gas in den Kühlapparat oder Condensor, der die Bestimmung hat, dem Gase möglichst alle bei der gewöhnlichen Temperatur verdichtbaren Stoffe zu entziehen. Aus dem Condensor tritt das Gas in den Reinigungsapparat; für Steinkohlengas wendet man am häufigsten als Reinigungsmittel Kalk oder Aetznatron an; ehe man es aber durch den Kalk oder das Natron leitet, führt man dasselbe durch schwefelsäurehaltiges Wasser, um das Ammoniak zu absorbiren. Häufig benutzt man auch zum Reinigen des Gases Metallsalze, namentlich das Manganchlorür. Das Mangan entfernt das Schwefelwasserstoffgas und die Kohlensäure vollständig, indem unlösliches Mangansulfuret und kohlensaures Manganoxydul sich bilden, während das Chlor mit dem Ammoniak zu Salmiak zusammentritt.

§ 741. Die Theorie der Leuchtgasfabrikation ist von mehreren

ausgezeichneten Chemikern, namentlich in England von Henry, Brande, und neuerdings von Leigh studirt worden; hauptsächlich aber verdankt man Frankland [1]) genaue Untersuchungen bezüglich der Theorie dieser Industrie.

Man weiss heutzutage, dass die nämliche Sorte Steinkohle stets ziemlich genau dieselbe Quantität Kok liefert, gleichviel, welche Temperatur bei der Destillation angewendet worden ist. Dasselbe gilt aber nicht von den gasförmigen und ölartigen Producten; die Natur und die Quantitäten dieser Producte sind gänzlich von der bei der Destillation angewendeten Temperatur abhängig. In letzterer Beziehung kann man im Allgemeinen sagen, dass, je niedriger die Temperatur ist, desto reichlicher die ölartigen Producte auf Kosten der Gase sich bilden; bei gesteigerter Temperatur hingegen wächst die Quantität der Gase, während die der ölartigen Producte zugleich abnimmt. Der Grad der Temperatur influirt gleichfalls auf die chemische Beschaffenheit der Gase, und wenn dieselbe minder reichlich bei niederer Temperatur als bei gesteigerter sich bilden, so ist ihre Quantität durch ihre Qualität ersetzt, das bei niederer Temperatur erzeugte Gas besitzt nämlich im Allgemeinen ein Leuchtvermögen, welches das der bei hoher Temperatur erzeugten Gase übertrifft.

Das durch mechanische und chemische Mittel gehörig gereinigte Leuchtgas besteht aus zwei Klassen von Bestandtheilen, nämlich aus leuchtenden und aus nicht leuchtenden Gasen, deren Mengenverhältnisse je nach der Temperatur variiren, bei welcher die Steinkohle destillirt worden ist.

Die nicht leuchtenden Bestandtheile sind: Wasserstoff, Sumpfgas und Kohlenoxyd; die leuchtenden Gase bestehen wesentlich aus ölbildendem Gase und den Dämpfen einiger flüchtigen Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel Cn Hn (Tritylen, Tetrylen) oder Cn Hn — 6 (Benzol, Toluol).

Die Kohlenwasserstoffe der letzteren Klasse bilden demnach das leuchtende Element des Steinkohlengases. Sie besitzen sämmtlich die Eigenschaft, sich vollständig in der Weissglühhitze, langsam in der Kirschrothglühhitze zu zersetzen, so dass sich die Gesammtmenge oder ein Theil des Kohlenstoffs in Gestalt sehr feiner Theilchen ab-

1) Frankland, Ann. der Chemie und Pharm. LXXXII. p. 1.

setzt, die als eben so viel leuchtende Punkte in der Gasflamme erscheinen.

Bei der Verbrennung dieser Kohlenwasserstoffe verbrennt der Wasserstoff zuerst und verlässt den Kohlenstoff, der sich augenblicklich im Innern der Flamme absetzt, daselbst weissglühend wird und dadurch die Flamme leuchtend macht. Je grösser die Anzahl dieser glühenden Kohletheilchen ist, je leuchtender ist auch die Flamme; demzufolge steht der Werth der erwähnten Kohlenwasserstoffe im directen Verhältnisse zu der Kohlenstoffmenge, die in einem gegebenen Volumen enthalten ist; er ist aber keineswegs abhängig von der mit dem Kohlenstoffe verbundenen Wasserstoffmenge. Daher besitzen auch die schwersten Kohlenwasserstoffe oder diejenigen, deren Dämpfe sich am leichtesten verdichten, das grösste Leuchtvermögen.

Was die nicht leuchtenden brennbaren Bestandtheile des Leuchtgases anbelangt, so nehmen sie auch an der Beleuchtung Theil. Der Wasserstoff, das Sumpfgas und das Kohlenoxyd sind als Verdünnungsmittel der leuchtenden Kohlenwasserstoffe und als Lösungsmittel der Dämpfe dem erwähnten Kohlenwasserstoff unerlässlich, um die Bildung von Rauch zu verhindern in allen Fällen, in welchen der Zutritt der atmosphärischen Luft zu einer vollständigen Verbrennung des Kohlenstoffs nicht hinreichen würde. Indem die nicht leuchtenden Gase sich mit den Dämpfen vom Kohlenwasserstoffe sättigen, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig oder fest sind, vergrössern sie das Verhältniss der leuchtenden Bestandtheile. Es kommt daher sehr auf ein möglichst richtiges Mischen von beiderlei Gasen an, wenn man darnach strebt, das zweckmässigste Leuchtgas zu erhalten. Man hat durch Versuche ermittelt, dass das nicht leuchtende Gas so viel als möglich in Wasserstoff und so wenig als möglich in Kohlenoxyd und Grubengas bestehen muss.

§ 742. Es sind zahlreiche Versuche zur Bestimmung der Leuchtkraft des Leuchtgases angestellt worden, wobei man die Resultate der chemischen Analyse als Grundlage nahm. Henry schätzte das Leuchtvermögen aus dem Sauerstoffvolumen, das von dem Gasgemenge aufgenommen wurde; diese Methode führte aber zu irrigen Resultaten, da nicht immer die am stärksten leuchtenden Gase bei gleichem Volumen den meisten Sauerstoff aufnehmen. Ein Gemenge z. B. von 10 Proc. ölbildendem Gas, 20 Proc. Sumpfgas und

70 Proc. Wasserstoff bedarf zu seiner Verbrennung weit weniger Sauerstoff, als ein Gemenge, welches nur 5 Proc. ölbildendes Gas, die übrigen Gase aber im umgekehrten Verhältnisse wie in dem angeführten Beispiele enthält; und dennoch besitzt letzteres Gemenge nur halb so viel Leuchtkraft als das erstere.

Leith ging einen Schritt weiter. Nachdem dieser Chemiker gefunden, dass das von diesen Kohlenwasserstoffen erzeugte Licht um so stärker ist, je schwerer die Kohlenwasserstoffe sind, ermittelte er die Leuchtkraft des Leuchtgases durch die Bestimmung des Sauerstoffs, der von den in dem Gasgemenge enthaltenen Kohlenwasserstoffen verbraucht wird. Dieses Verfahren ist aber gleichfalls ein fehlerhaftes, denn abgesehen davon, dass das Sumpfgas nicht unter die leuchtenden Substanzen gezählt werden kann, kann das erwähnte Verfahren wegen der Veränderlichkeit der Verhältnisse des Kohlenstoffs zum Wasserstoff in den Kohlenwasserstoffen kein genaues Resultat geben. Es giebt nämlich unter diesen letzteren Verbindungen, in denen der Wasserstoff in geringerer Menge als in dem ölbildenden Gase enthalten ist; da nun der Verbrauch an Sauerstoff zugleich von dem Kohlenstoff und Wasserstoff abhängt, so giebt der verbrauchte Sauerstoff kein genaues Mass für die Leuchtkraft ab. Um letztere genau zu erfahren, muss man deshalb nicht den verbrauchten Sauerstoff, sondern den in den leuchtenden Gasen enthaltenen Sauerstoff bestimmen. Diese letztere Methode ist von Frankland angewendet worden.

Das von diesem Chemiker vorgeschlagene Verfahren ist folgendes: Man verpufft eine gewisse Menge des Leuchtgases mit überschüssigem Sauerstoff und notirt die Quantität der gebildeten Kohlensäure; man behandelt sodann eine andere Menge des nämlichen Gases mit rauchender Schwefelsäure, welche das ölbildende Gas und den Dampf der übrigen leuchtenden Kohlenwasserstoffe absorbirt; endlich lässt man eine gewisse Menge des durch Schwefelsäure von den Kohlenwasserstoffen befreiten Gases mit Sauerstoff verpuffen, und notirt gleichfalls die Quantität der entstandenen Kohlensäure. Diese Operationen geben 1) das Verhältniss der in dem Gasgemenge enthaltenen leuchtenden Kohlenwasserstoffe; 2) das Gesammtvolumen der durch die leuchtenden Kohlenwasserstoffe und andere nicht leuchtende Gase entstandenen Kohlensäure; 3) das Volumen der durch die nicht leuchtenden Gase allein gebilde-

ten Kohlensäure. Mit Hülfe dieser Factoren berechnet man endlich die von einem Volumen der leuchtenden Kohlenwasserstoffe gelieferte Kohlensäuremenge [1]).

Es sei a das Verhältniss der von der Schwefelsäure absorbirten Kohlenwasserstoffe in Procenten ausgedrückt; b das Volumen der von 100 Th. des ursprünglichen Gemenges gelieferten Kohlensäure; c das Volumen der Kohlensäure aus dem mit Schwefelsäure behandelten Rückstande; x das Volumen der bei der Verbrennung der leuchtenden Kohlenwasserstoffe gebildeten Kohlensäure, so hat man die Gleichung

$$x = b - c.$$

Diese Gleichung giebt für die von einem Volumen der Kohlenwasserstoffe erzeugte Kohlensäure den Ausdruck

$$\frac{b - c}{a}.$$

Da nun 1 Volumen Kohlendampf bei der Verbrennung 1 Volumen Kohlensäure liefert, so giebt vorstehender Ausdruck gleichfalls die Menge Kohlendampf an, welche in einem Volumen der leuchtenden Gase enthalten ist.

Um die Versuche in der Praxis vergleichbar zu machen, ist es vortheilhaft, das Verhältniss der leuchtenden Gase durch ein äquivalentes Volumen von ölbildendem Gase zu repräsentiren. Da 1 Volumen ölbildendes Gas 2 Volumen Kohlendampf enthält, so braucht man nur den vorstehenden Ausdruck durch 2 zu dividiren:

$$\frac{b - c}{2\,a}.$$

Hätte man z. B. in 100 Vol. eines Gasgemenges 10 Vol. leuchtender Kohlenwasserstoffe, von denen ein jedes Volumen 3 Vol. Kohlendampf enthält; so entsprechen diese 10 Vol. leuchtende Gase 15 Vol. ölbildendem Gase.

Gechlorte Derivate des ölbildenden Gases.

§ 743. Man unterscheidet zwei Gattungen gechlorter Derivate des ölbildenden Gases; die eine enthält die Elemente dieses Gases,

---

1) Ueber die Details dieser Operationen siehe; *Eudiometrische Methoden*, Bd. I. p. 105 u. f.

in welchem der Wasserstoff mehr oder weniger durch sein Aequivalent an Chlor ersetzt worden ist; die andere besteht aus Verbindungen der vorstehenden Körper mit Chlor.

Aethylenchlorüre.

$C_4 H_4, Cl_2$ Aethylenchlorür oder holländische Flüssigkeit.
$C_4 H_3 Cl, Cl_2$ Einfach gechlortes Aethylenchlorür.
$C_4 H_2 Cl_2, Cl_2$ Zweifach gechlortes Aethylenchlorür.
$C_4 H Cl_3, Cl_2$ Dreifach gechlortes Aethylenchlorür.
$C_4 Cl_4, Cl_2$ Uebergechlortes Aethylenchlorür oder Kohlenchlorür.

Gechlorte Aethylene.

$C_4 H_3 Cl$ Gechlortes Aethylen.
$C_4 H_2 Cl_2$ Zweifach gechlortes Aethylen.
$C_4 H Cl_3$ Dreifach gechlortes Aethylen.
$C_4 Cl_4$ Uebergechlortes Aethylen oder Kohlensesquichlorür.

Das Aethylenchlorür ist das erste Product der Einwirkung von Chlor auf ölbildendes Gas; beim Behandeln mit weingeistiger Kalilösung verliert es Cl H und verwandelt sich in gechlortes Aethylen. Letzteres absorbirt beim Zusammenbringen mit Chlorgas zwei Atome desselben und verwandelt sich in einfach gechlortes Aethylenchlorür, welches beim Behandeln mit weingeistiger Kalilösung H Cl verliert und sich in zweifach gechlortes Aethylen verwandelt. Letzteres bildet mit Chlor zweifach gechlortes Aethylenchlorür, das beim Behandeln mit Kali in dreifach gechlortes Aethylen übergeht etc.

Nur die Aethylenchlorüre werden von den Alkalien angegriffen (das übergechlorte Aethylenchlorür nur von den Schwefelalkalien); die gechlorten Aethylene widerstehen dagegen der Einwirkung der Alkalien.

§ 744. Aethylenchlorür, Elaylchlorür (Berzelius), Acetylchlorür-Chlorwasserstoff (Liebig), Vinylchlorür-Chlorwasserstoff (Kolbe), Chlorätherin (Mitscherlich), Aldehydenchlorür-Chlorwasserstoff (Regnault), Chlorkohlenwasserstoff, Oel des ölbildenden Gases, Oel der holländischen Chemiker, holländische Flüssigkeit $C_4H_4Cl_2$ [1]).

1) Deimann, Troostwyk, Bondt, Lauwernburgh (1795), Crell's Annal. II. p. 200; Liebig, Magaz. für Pharmac. XXXIV. p. 49; Ann. der Chem. und Pharm. I. p 213; Dumas, Ann. de Chem. et de Phys. XLVIII. p. 185;

Im trocknen Zustande wirken Chlor und ölbildendes Gas nicht auf einander ein (Regnault); wenn man aber ein Gemenge beider Gase nach gleichen Volumen über Wasser stehen lässt, so sieht man bald ölige Tropfen von Aethylenchlorür sich verdichten (daher auch der Name ölbildendes Gas, welchen man dem Kohlenwasserstoffgas im maximo des Kohlenstoffs gegeben hat).

Die holländische Flüssigkeit bildet sich ferner, wenn man ölbildendes Gas in Chromoxychlorür oder in Antimonsuperchlorid leitet, oder wenn man in diesem Gase Kupferchlorür schmilzt[1]).

Man stellt die holländische Flüssigkeit dar, indem man in einen grossen Ballon ölbildendes Gas leitet, das man vorher durch eine Anzahl Woulff'scher Flaschen gehen liess, von welchen die erste zur Abscheidung der schwefligen Säure Kali, die zweite zum Auflösen des Aetherdampfes Alkohol, die dritte, um die mit fortgerissenen Alkoholdämpfe aufzunehmen, Wasser enthielt. Nachdem man einige Zeit ölbildendes Gas in den Ballon geleitet hat, lässt man feuchtes Chlorgas einströmen. Bald sieht man das Aethylenchlorür an den Wänden des Ballons in Gestalt von Oel sich verdichten.

Noch leichter erhält man aber die holländische Flüssigkeit, wenn man Antimonbutter, die man bei gelinder Wärme im Schmelzen erhält und gegen das Ende der Operation erkalten lässt, mit Chlor sättigt, und sodann reines ölbildendes Gas in das Antimonsuperchlorid leitet, so lange als dasselbe noch absorbirt wird. Bei der Destillation giebt das Product Aethylenchlorür, das man auffängt, bis die übergehende Substanz auf Zusatz von Wasser kein Oel mehr abscheidet. Man giesst das Oel ab und schüttelt es mit Schwefelsäure, bis es sich nicht mehr schwärzt und destillirt es zuletzt aus dem Wasserbade.

Die holländische Flüssigkeit ist ein farbloses, süsslich schmeckendes Oel, das aromatisch und eigenthümlich ätherartig riecht. Ihr spec. Gewicht = 1,247 bei 18° (Liebig; 1,256 bei 12° Regnault); sie siedet bei 82,5° bei 756 Millim. Barometerstand (Regnault; bei

---

LVI. p. 145; Regnault, ibid. LVIII. p. 301; LXIX. p. 151; Ann. der Chem. und Pharm. XIV. p. 22; XXVIII. p. 85; Laurent, Ann. de Chim. et de Phys. LXIII. p. 377; Journ. für prakt. Chem. XI. p. 232; Löwig und Weidmann, Poggend. Annal. XLIX. p. 123; Pierre, Ann. de Chim. et de Phys. XX. p. 37.

1) Wöhler, Poggend. Annal. XIII. p. 297.

85° bei 770 Millim. Dumas). Ihre Dampfdichte ist 3,4434 (Gay-Lussac; 3,46 Dumas; 3,478 Regnault). Sie röthet Lakmus nicht. Sie ist fast unlöslich in Wasser, das übrigens ihren Geruch annimmt; sie löst sich dagegen leicht in Alkohol und Aether.

Wenn man sie unter Wasser dem Sonnenlichte aussetzt [1]), so zersetzt sie sich nach und nach in essigsaures Aethyloxyd und in Salzsäure:

$$2\,\underbrace{(C_4H_4Cl_4)}_{\text{Holländische Flüssigkeit.}} + 4\,HO = \underbrace{C_8H_8O_4}_{\text{Essigsaures Aethyloxyd.}} + 4\,HCl.$$

Sie ist entzündlich und brennt mit grüner, sehr rauchender Flamme unter Verbreitung von Salzsäuredämpfen.

Wenn man ihre Dämpfe durch ein rothglühendes Rohr leitet, so bildet es Kohle und ein Gemenge von salzsaurem Gas und Kohlenwasserstoffgas, das mit bläulicher Flamme brennt.

Man kann die holländische Flüssigkeit mit concentrirter Schwefelsäure mischen und über derselben destilliren, ohne dass sie sich verändert.

Ammoniakgas wirkt auf die holländische Flüssigkeit nicht ein, wenn dieses Gas aber mit ihren Dämpfen zusammenkommt, so bildet sich Salmiak und ein entzündliches Gas [2]).

Wässrige Kalilösung wirkt kaum ein; eine weingeistige Kalilösung zersetzt sie aber in Salzsäure und in gechlortes Aethylen:

$$\underbrace{C_4H_4Cl_2}_{\text{Holländische Flüssigkeit.}} = HCl + \underbrace{C_4H_3Cl.}_{\text{Gechlortes Aethylen.}}$$

Wenn man Aethylenchlorür mit einer weingeistigen Lösung von Schwefelkalium oder von Kaliumsulfhydrat mischt, so erhält man Chlorkalium und schwefelhaltige Körper (siehe § 754).

Beim Erhitzen von Aethylenchlorür mit Kalium wird ersteres heftig angegriffen und bildet sich eine poröse Masse, während sich zugleich ein Gemenge von gechlortem Aethylengas und von Wasserstoffgas entwickelt:

---

1) Nach Liebig bildet nur das unreine Oel im Sonnenlichte Essigäther; wenn es vollkommen rein ist, wird es an der Sonne nicht sauer.

2) Robiquet und Colin, Ann. de Chim. et de Phys. I. p. 213; II. p. 206.

$$2\,C_4H_4Cl_2 + K_2 = 2\,KCl + H_2 + 2\,C_4H_3Cl.$$

Holländische Flüssigkeit. — Gechlortes Aethylen.

Wenn man Aethylenchlorürdämpfe durch ein rothglühendes Rohr leitet, so erhält man Chlorkohlenstoff, Kohle und Naphtalinkrystalle.

Durch Chlor wird das Aethylenchlorür besonders unter Mitwirkung der Wärme und des Lichtes nach und nach in ein-, zwei-, dreifach und übergechlortes Aethylenchlorür verwandelt.

Das Aethylenchlorür löst in der Wärme grosse Mengen Phosphor auf.

Gechlortes Aethylen[1]), Chloraldehyd, Chloracetyl, Acetylchlorür, Vinylchlorür, Chlorätherid, C_4H_3Cl. Es bildet sich durch Spaltung des Aethylenchlorürs bei der Einwirkung von weingeistiger Kalilösung. Zu seiner Darstellung mengt man Aethylenchlorür mit weingeistiger Kalilösung und erhitzt im Wasserbade, nachdem das Gemenge einige Tage ruhig gestanden war und sich aus demselben das Chlorkalium abgesetzt hatte. Die Flüssigkeit beginnt zwischen 20 und 25° zu sieden und entwickelt reichliche Mengen von gechlortem Aethylengas, das man auf folgende Weise reinigt: Man leitet es zuerst in einen mit Eis umgebenen Ballon und sodann durch zwei Kugelapparate, von denen der eine zur Absorption des Alkohols concentrirte Schwefelsäure, der andere zur Aufnahme der Salzsäure, Kali enthält; darauf leitet man das Gas durch ein Chlorcalciumrohr und dann in einen bis auf — 13° abgekühlten Ballon, in welchem sich Spuren von Aethylenchlorür absetzen. Zuletzt fängt man es in einer kleinen, bis auf — 22° abgekühlten Vorlage auf, in welcher es sich zu einer Flüssigkeit verdichtet. Es enthält aber noch kleine Mengen von Aethylenchlorür.

Das gechlorte Aethylen ist eine äusserst bewegliche Flüssigkeit, welche schon bei — 18 oder — 15° siedet. Das Gas riecht zwiebelähnlich, entzündet sich schwierig und brennt mit rother, grüngesäumter Flamme; sein spec. Gewicht = 2,166.

Durch Chlor und durch Antimonsuperchlorid wird es in gechlor-

1) Regnault (1835), Ann. de Chim. et de Phys. LVIII. p. 308; Ann. der Chem. und Pharm. XIV. p. 28.

tes Aethylenchlorür verwandelt. Kalium wirkt in der Kälte nicht ein; wenn man aber gelinde erhitzt, so wird die Masse glühend und man erhält Kohle und etwas Naphtalin.

Im flüssigen Zustande ist das Aethylenchlorür in Wasser wenig löslich; in Aether und Alkohol ist es aber in allen Verhältnissen löslich.

§ 745. Gechlortes Aethylenchlorür [1]), Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff, Acetylsuperchlorid, $C_4 H_3 Cl, Cl$. Es bildet sich direct aus Chlor und ölbildendem Gas oder Chlor und Aethylenchlorür.

Wenn man in ein trocknes Gefäss Chlor und gechlortes Aethylengas einströmen lässt, so findet im diffusen Lichte keine merkliche Einwirkung statt. Im Sonnenlichte findet bald Reaction statt; da aber die Verhältnisse der gemengten Gase schwer regulirt werden können, so sind die Producte veränderlich und sehr gering. Man reüssirt aber dagegen vollkommen, wenn man anstatt des Chlorgases Antimonsuperchlorid anwendet. Gechlortes Aethylengas, in einen Antimonsuperchlorid enthaltenden Apparat geleitet, wird davon in reichlicher Menge, anfangs unter so beträchtlicher Wärmeentwickelung absorbirt, dass das Gefäss abgekühlt werden muss. Das destillirte Product wird zur Entfernung der Salzsäure mit destillirtem Wasser gewaschen und über gebranntem Kalk rectificirt.

Das gechlorte Aethylenchlorür gleicht der holländischen Flüssigkeit, was das Ansehen und den Geruch anbelangt; es ist ölartig und siedet bei 115°; sein spec. Gewicht = 1,422 bei 17°; seine Dampfdichte = 4,722—4,672.

Weingeistige Kalilösung zerlegt die Verbindung unter reichlicher Abscheidung von Chlorkalium unter bedeutender Wärmeentwickelung, während sich zugleich zweifach gechlortes Aethylen auflöst:

$$\underbrace{C_4 H_3 Cl, Cl_2}_{\text{Gechlortes Aethylenchlorür}} = \underbrace{C_4 H_2 Cl_2}_{\text{Zweifach gechlortes Aethylen.}} + H\,Cl.$$

Zweifach gechlortes Aethylen [2]), Chlorvinylchlorür,

1) Regnault (1835), Ann. de Chim. et de Phys. LXIX. p. 151; Journ. für prakt. Chem. XVIII. p. 80.

2) Regnault (1838), a. a. O.

Formylchlorid, $C_4 H_2 Cl_2$. Es bildet sich durch Zersetzung des gechlorten Aethylenchlorürs durch weingeistige Kalilösung. Man erhält es, indem man gechlortes Aethylenchlorür mit einer weingeistigen Kalilösung mischt und aus dem Wasserbade destillirt. Die übergehende weingeistige Flüssigkeit, welche man am besten in einem mit Eiswasser gefüllten Kühlrohr condensirt, wird darauf mit kaltem Wasser versetzt, und das dadurch abgeschiedene ölartige zweifach gechlorte Aethylen wiederholt mit Wasser geschüttelt, um den noch beigemengten Alkohol zu entfernen, und zuletzt über Chlorcalcium destillirt.

Es erscheint als sehr flüchtige Flüssigkeit, die zwischen 35 und 40° siedet und knoblauchähnlich riecht. Ihre Dichte ist im flüssigen Zustande 1,250 bis 15°, als Gas 3,321. Sie ist sehr unbeständig, selbst in einer hermetisch verschlossenen Röhre verwandelt sie sich nach einiger Zeit in eine feste, weisse amorphe Substanz von gleicher Zusammensetzung, aber noch unbekannter Natur.

Giesst man das zweifach gechlorte Aethylen im Sonnenlichte in ein mit Chlor gefülltes Gefäss, so tritt Entzündung ein und es setzt sich Russ ab. Durch Behandlung mit Chlor im Ueberschusse im zerstreuten Lichte geht es zuletzt in übergechlortes Aethylenchlorür (Kohlensesquichlorür) über.

§ 746. Zweifach gechlortes Aethylenchlorür [1]), Bichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff, Formylsuperchlorür, $C_4 H_2 Cl_4$. Man erhält es durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor auf Aethylenchlorür oder auf gechlortes Aethylenchlorür.

Es ist eine Flüssigkeit, deren Geruch dem der vorstehenden Chlorverbindungen analog ist. Seine Dichte = 1,576 bei 19°. Es siedet bei 135; seine Dampfdichte = 5,796.
Durch weingeistige Kalilösung wird es schnell unter Bildung von Chlorkalium und einer Flüssigkeit zersetzt, welche dreifach gechlortes Aethylen zu sein scheint:

$$\underbrace{C_4 H_2 Cl_2, Cl_2}_{\text{Zweifach gechlortes Aethylenchlorür.}} = H\,Cl + \underbrace{C_4 H Cl_3.}_{\text{Dreifach gechlortes Aethylen.}}$$

1) Laurent (1836), Ann. de Chim. et de Phys. LXIII. p. 377; Journ. für prakt. Chem. II. p. 233; Regnault, Ann. de Chim. et de Phys. LXIX. p. 151; Journ. für prakt. Chem. XVIII. p. 88.

Dreifach gechlortes Aethylen, C_4HCl_3, ein Oel, welches sich bei der Einwirkung von weingeistiger Kalilösung auf zweifach gechlortes Aethylenchlorür bildet; bei der Destillation giebt es Salzsäure ab.

§ 747. **Dreifach gechlortes Aethylenchlorür** [1], Trichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff, C_4HCl_3, $Cl_2 = C_4HCl_5$. Es bildet sich ebenfalls bei der Einwirkung von Chlor auf Aethylenchlorür.

Es wird bei 0° noch nicht fest, siedet bei 153,8° und hat ein spec. Gewicht von 1,662. Seine Dampfdichte = 7,087. Es besitzt einen angenehmen, dem des Honigs etwas ähnlichen Geruch und einen süssen, brennenden Geschmack. Mit weingeistiger Kalilösung zusammengebracht, zersetzt es sich unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, es fällt Chlorkalium nieder, während übergechlortes Aethylen und Salzsäure in Lösung bleiben:

$$C_4HCl_3, Cl_2 = C_4Cl_4 + HCl.$$

Uebergechlortes Aethylen oder Aethylensuperchlorür [2], C_4Cl_4. Es bildet sich bei mehreren Operationen: bei der Zersetzung des dreifach gechlorten Aethylenchlorür durch weingeistige Kalilösung; durch die Einwirkung der Rothglühhitze auf Kohlensesquichlorür oder übergechlortes Aethylenchlorür; durch die Einwirkung einer weingeistigen Lösung von Kaliumsulfhydrat auf übergechlortes Aethylenchlorür, und endlich durch die Einwirkung der Rothglühhitze auf übergechlortes Methylchlorür (Kohlensuperchlorid C_2Cl_4; vergl. § 373, Bd. I., Seite 675).

Nach Faraday leitet man Kohlensesquichlorür C_4Cl_6 durch ein mit Glasstückchen gefülltes, bis zum Rothglühen erhitztes Rohr; es wird Chlor in reichlicher Menge frei und es verdichtet sich eine durch aufgelöstes Chlor gelb gefärbte Flüssigkeit. Um es rein zu haben, muss man diese Operation wiederholen, das Product mit Quecksilber schütteln und zuletzt bei niedriger Temperatur destilliren.

Man kann auch nach Regnault Kohlensesquichlorür mit einer

---

1) Pierre (1848), Compt. rend. XXV. p. 430; Ann. de Chim. et de Phys. XXI. p. 439; Journ. für prakt. Chem. XLIII. p. 301.

2) Faraday (1821), Phil. Transact. 1821 p. 47; Regnault, Ann. de Chim. et de Phys. LXX. p. 104; LXXI. p. 372 und 386; Kolbe, Ann. der Chem. und Pharm. LIV. p. 181.

mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung von Kaliumsulfhydrat in Weingeist erhitzen; es findet bald lebhafte Reaction unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Fällung von Chlorkalium statt. Man darf das Kohlensesquichlorür nur in kleinen Mengen zusetzen, weil sonst das Gemenge umher geschleudert werden würde. Sobald die Gasentwickelung aufgehört hat, destillirt man und verdünnt die bei der Destillation übergegangene Flüssigkeit mit Wasser. Es setzt sich bald eine schwere Flüssigkeit ab, die durch Kaliumsulfhydrat nicht mehr angegriffen wird. Dieses Verfahren ist dem von Faraday vorzuziehen.

Das übergechlorte Aethylen ist eine sehr bewegliche Flüssigkeit, die bei 122° (Regnault; bei 77° nach Faraday) siedet; ihre Dampfdichte = 5,82. Es wird bei — 18° noch nicht fest.

Es ist unlöslich in Wasser, Säuren und wässrigen Alkalien; es löst sich aber in Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen auf.

Wird es in Dampfform über rothglühenden Baryt geleitet, so bildet sich unter lebhaftem Erglühen, Chlorbaryum, Kohlensäure und etwas Kohle.

Es absorbirt im Sonnenlichte trocknes Chlorgas und bildet Krystalle von übergechlortem Aethylchlorür:

$$C_4Cl_4 + Cl_2 = C_4Cl_2, Cl_2.$$

Mit Brom zusammengebracht, bildet es übergechlortes Aethylenbromür; wenn man es aber in einer Chloratmosphäre unter einer Schicht Wasser stehen lässt, so bildet sich Trichloressigsäure (Kolbe):

$$C_4Cl_4 + 4\,HO + Cl_2 = \underbrace{C_4HCl_3O_4}_{\text{Trichloressigsäure}} + 3\,HCl.$$

§ 748. Wenn man Dämpfe von Kohlenchlorür oder von Chloroform (Bd. I., Seite 674) durch ein dunkelrothglühendes Porzellanrohr leitet, so zersetzt es sich in Chlorgas und in einen Körper C_4Cl_2, der unter dem Namen Julin's Chlorkohlenstoff[1]) bekannt ist, und sich an den kälteren Theilen des Rohres zu Nadeln verdichtet:

$$C_4Cl_4 = C_4Cl_2 + Cl_2;$$

---

1) Julin, Ann. de Chim. et de Phys. XVIII. p. 269; Regnault, LXX. p. 104; LXXI. p. 381 und 386.

war die Wärme zu hoch, so bildet sich auch ein Absatz von Kohle. Man löst diese Nadeln in Aether und reinigt sie durch wiederholtes Sublimiren.

Dieser Chlorkohlenstoff wurde 1821 von Julin von Abo in Finnland bei der Bereitung von Salpetersäure durch Destillation von rohem Salpeter mit gebranntem Eisenvitriol aus gusseisernen Retorten, wobei das Gusseisen den Kohlenstoff, und der rohe Salpeter das Chlor lieferte, erhalten.

Er erscheint in farblosen, seideglänzenden, schmelzbaren, zwischen 175 und 200° siedenden und sublimirenden Nadeln, die man jedoch schon bei 120° verflüchtigen kann, ohne dass sie schmelzen. Er ist ohne Geschmack und riecht eigenthümlich etwas nach Wallrath; in der Kälte ist dieser Geruch nicht wahrzunehmen. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, löslich in Aether und siedendem Terpentinöl, aus welchem er beim Erkalten herauskrystallisirt.

Wenn man seine Dämpfe durch ein rothglühendes Porzellanrohr, das mit Quarzstückchen angefüllt ist, leitet, so zersetzt es sich in Kohle und in Chlor. Am Kerzenlichte verbrennt es mit grünblauer Flamme mit schwachem Geruche nach Chlor.

Durch Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure und siedendes Kali wird er weder zersetzt, noch aufgelöst.

Das Chlor ist selbst im Sonnenlichte ohne Einwirkung.

Seine weingeistige Lösung wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt.

Kalium verbrennt in seinem Dampfe unter lebhaftem Erglühen unter Bildung von Chlorkalium und Absatz von Kohle.

§ 749. Uebergechlortes Aethylenchlorür, Kohlensesquichlorid, Kohlensuperchlorid[1]), C_4Cl_4, Cl_2. Diese Verbindung wurde 1821 von Faraday entdeckt. Sie bildet sich durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor auf ölbildendes Gas, auf die Chlorüre und gechlorten Derivate dieses Gases, sowie durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor auf Chloräthyl und auf dessen gechlorte Derivate.

Man erhält ferner das Kohlensesquichlorid durch die Einwir-

---

1) Faraday (1821), Phil. Transact. 1821; Regnault, Ann. de Chim. et de Phys. LXIX. p. 165; LXXI. p. 371; Laurent, ibid. LXIV. p. 328; Malaguti, ibid. (3) XVI. p. 6 und 14.

kung der Rothglühhitze auf Kohlensuperchlorid (§ 373), bei der trocknen Destillation mehrerer übergechlorter Aether (Aethyloxyd, kohlensaures, bernsteinsaures Aethyloxyd etc.); bei der Einwirkung von Chlor auf schwefligsaures Aethyloxyd im Sonnenlichte etc.

Faraday stellt das Kohlensesquichlorid dar, indem er holländische Flüssigkeit in einem mit Chlor angefüllten Gefässe dem Sonnenlichte aussetzt, und von Zeit zu Zeit etwas Wasser zusetzt, um die bei dieser Reaction sich bildende Salzsäure zu absorbiren. Man erneuert das Chlor, so lange als dasselbe noch angegriffen wird. Die so entstandenen Krystalle werden mit etwas Wasser gewaschen, zwischen Fliesspapier gepresst und sublimirt; man löst das Sublimat in Alkohol und fällt es aus dieser Lösung durch alkalisches Wasser, um die letzten Spuren von Salzsäure hinwegzunehmen, und wäscht es zuletzt mit reinem Wasser.

Nach Liebig kann man auch Chlor in holländische Flüssigkeit leiten, die im Sieden erhalten wird, so lange als sich noch Salzsäure entwickelt. Es verwandelt sich jedoch hierbei nicht alle Flüssigkeit in Krystalle von Kohlensesquichlorid; man trennt dasselbe mittelst Eis.

Laurent bringt chlorwasserstoffsauren Aether in ein mit trocknem Chlorgas angefülltes Gefäss, lässt das Gemenge 24 Stunden lang im Dunkeln stehen, erneuert das Chlor und setzt die Substanz dem Sonnenlichte aus.

Regnault erhitzt Weingeist mit concentrirter Salzsäure und leitet den Chlorwasserstoffäther zuerst in Wasser und Schwefelsäure, um ihn zu waschen, und dann in ein Gefäss, in welchem sich Chlorgas befindet. Das Gemisch wird im Sommer dem Sonnenlichte ausgesetzt.

Das Kohlensesquichlorid bildet schiefe, rhombische Prismen; sie sind farblos, wasserhell, fast geschmacklos, von gewürzhaftem kampherartigem Geruch, von ungefähr 2,0 spec. Gewicht und einem Lichtbrechungsvermögen von 1,5767. Sie haben die Härte des Zuckers und lassen sich leicht pulvern. Sie leiten die Elektricität nicht. Sie schmelzen bei 160°, beginnen bei 182° zu sieden, wobei sie sublimiren. Sie verflüchtigen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Ihre Dampfdichte = 8,157.

Das Kohlensesquichlorid ist unlöslich in Wasser, sowohl in der

Kälte, als auch in der Wärme; es löst sich dagegen leicht auf in Alkohol und besonders in Aether.

Diese Lösungen werden durch salpetersaures Silberoxyd nicht getrübt. Es löst sich auch in fetten und flüchtigen Oelen.

Wenn man es wiederholt destillirt oder durch ein rothglühendes Porcellanrohr leitet, so zersetzt es sich in übergechlortes Aethylen C_4Cl_4 und in Chlorgas:

$$\underbrace{C_4Cl_4, Cl_2}_{\text{Kohlensesqui-chlorid.}} = \underbrace{C_4Cl_4}_{\text{Uebergechlor-tes Aethylen.}} + Cl_2.$$

Es brennt in einer Weingeistflamme, wobei es dieselbe roth färbt; es bildet sich hierbei Salzsäure; es brennt aber nicht, sobald man es aus der Flamme entfernt.

Wenn man es bei gelinder Wärme mit Schwefel, Phosphor oder Jod zusammenschmilzt, so verwandelt es sich in übergechlortes Aethylen C_4Cl_4, indem es Chlor an diese Substanzen abgiebt.

Fast alle Metalle verwandeln sich beim Erhitzen in Kohlensesquichloriddämpfen in Chlormetalle unter Abscheidung von Kohle. Kalium bewirkt diese Umwandlung unter Feuererscheinung.

Wenn man Kohlensesquichloriddämpfe über bis zum Rothglühen erhitzten Baryt, Strontian oder Kalk leitet, so findet Zersetzung unter Feuererscheinung statt; es bildet sich Kohle, Chlormetall und kohlensaures Salz.

Bei Anwendung von Zinkoxyd erhält man zuweilen Chlorkohlensäure; bei Anwendung von Zinn-, Kupfer-, Quecksilberoxyd und Bleisuperoxyd Chlormetall und Kohlensäure.

Kohlensesquichlorid kann mit wässriger oder weingeistiger Kalilösung destillirt werden, ohne dass dasselbe eine Veränderung erleidet; eine weingeistige Lösung von Kaliumsulfhydrat greift es aber bei gelinder Wärme lebhaft an unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Chlorkalium; wird das Gemisch sodann destillirt, so bildet sich Alkohol, der übergechlortes Aethylen enthält, während der Rückstand Chlormetall und einen braunen, schwefelhaltigen Körper enthält, der wahrscheinlich einer secundären Reaction seine Entstehung verdankt; man hat übrigens:

$$C_4Cl_6 + 2\,KS, HS = C_4Cl_4 + 2\,KCl + 2\,HS + S_2.$$

Das Kohlensesquichlorid wird durch Ammoniak, Salpetersäure

und Schwefelsäure nicht angegriffen. Es löst sich in siedender Salpetersäure und scheidet sich beim Erkalten daraus zum grössten Theile wieder ab; das Uebrige wird auf Zusatz von Wasser ausgeschieden.

Es bildet sich keine Trichloressigsäure, wenn man Kohlensesquichlorid mit Chlor und Wasser zusammenbringt.

Gebromte Derivate des ölbildenden Gases.

§ 750. Die Zusammensetzung und die Bildungsweise der gebromten Abkömmlinge des ölbildenden Gases entspricht durchaus den gechlorten Derivaten.

Man kennt bis jetzt folgende Derivate:

Aethylenbromür	$C_4 H_4, Br_2$,
Gebromtes Aethylen	$C_4 H_3 Br$,
Uebergebromtes Aethylen	$C_4 Br_4$,
Uebergechlortes Aethylenbromür	$C_4 Cl_4, Br_2$.

Cahours [1]) giebt ferner die Existenz folgender Verbindungen an, ohne sie jedoch zu beschreiben:

Gebromtes Aethylenbromür	$C_4 H_3 Br, Br_2$,
Zweifach gebromtes Aethylen	$C_4 H_2 Br_2$,
Zweifach gebromtes Aethylenbromür	$C_4 H_2 Br_2, Br_2$,
Dreifach gebromtes Aethylen	$C_4 H Br_3$,
Dreifach gebromtes Aethylenbromür	$C_4 H Br_3, Br_2$.

Nach Cahours werden die gebromten Aethylenbromüre um so leichter von weingeistiger Kalilösung angegriffen, je mehr sie Brom enthalten; ausser Bromkalium und gebromtem Aethylen, bilden sich Kalisalze, deren bromhaltige Säuren noch nicht untersucht worden sind.

§ 751. Aethylenbromür [2]), Elaylbromür, Acetylbromür, Bromwasserstoff, Bromätherin, Bromkohlenwasserstoff, $C_4 H_4, Br_2$. Wenn man Brom tropfenweise in ölbildendes Gas fallen lässt, so ent-

---

1) Cahours, Compt. rend. XXXI. p. 293.

2) Balard (1826), Ann. de Chim. et de Phys. XXXII. p. 375; Löwig, Das Brom und sein chem. Verhalt. Heidelberg 1829 p. 47; Sérullas, Ann. de Chim. et de Phys. XXXIX. p. 228; Darcet, l'Institut, 1835, Nr. 105; Regnault, Ann. de Chim. et de Phys. LIX. p. 358.

färbt sich das Brom fast augenblicklich und verwandelt sich in eine ätherartige Flüssigkeit, die man mit alkalischem Wasser wäscht und dann durch abwechselnde Destillation über Schwefelsäure und Aetzbaryt reinigt.

Es ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von süssem Geschmack und angenehmem Geruche, und bewirkt, auf Papier gebracht, einen bald verschwindenden Fettfleck. Sein spec. Gewicht = 2,163 bei 21°. Es siedet bei 129,5° bei 762 Millimeter Barometerstand. Bei — 12 oder — 15° erstarrt es zu einer weissen, kampherähnlichen Krystallmasse. Seine Dampfdichte = 6,485. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Durch Chlor wird es im Sonnenlichte angegriffen. Durch fortgesetzte Einwirkung von Brom scheint es nicht zersetzt zu werden. Eine weingeistige Kalilösung verwandelt es in Bromkalium und gebromtes Aethylen:

$$\underbrace{C_4 H_4 Br_2}_{\text{Aethylen-bromür.}} = \underbrace{C_4 H_3 Br}_{\text{Gebromtes Aethylen.}} + H Br.$$

Durch concentrirte Schwefelsäure wird es nicht merklich angegriffen.

Kalium greift es bei gelinder Wärme an; bei stärkerem Erhitzen findet Feuererscheinung statt.

Aethylenbromür[1]), Bromvinylbromür - Bromwasserstoff, Acetylsuperbromid, Bromaldehyd, $C_4 H_3 Br$. Es bildet sich durch Zersetzung von Aethylenbromür durch weingeistige Kalilösung.

Wenn man ein Gemenge beider Körper bis auf 30—40° erhitzt, so geht ein Gas über, das man dadurch reinigt, dass man es durch etwas Wasser und dann durch ein langes Chlorcalciumrohr leitet; man condensirt es sodann in einem mit einem Frostgemisch umgebenen Recipienten.

Das gebromte Aethylen ist eine farblose, äusserst bewegliche Flüssigkeit von zwiebelähnlichem und ätherischem Geruche und ungefähr 1,52 spec. Gewicht; sie siedet schon bei gewöhnlicher Temperatur; ibre Gasdichte ist 3,691.

Durch Chlor wird das gebromte Aethylen angegriffen und in eine

1) Regnault (1835), a. a. O.

ölartige Flüssigkeit verwandelt. Wird es mit Brom gemischt einige Tage lang dem Sonnenlichte ausgesetzt, so verwandelt es sich zu einer bromhaltigen Flüssigkeit.

Durch Kalium wird es unter Feuererscheinung angegriffen; durch weingeistige Ammoniakflüssigkeit wird es bei 100° in einer vor der Lampe zugeschmolzenen Röhre und durch längeren Contact nicht verändert (Cahours).

Uebergebromtes Aethylen [1]), Bromkohlenstoff, $C_4 Br_4$. Es bildet sich bei der Einwirkung von Brom auf Alkohol und Aether:

$$\underbrace{C_4 H_6 O_2}_{\text{Alkohol.}} + 4\, Br_2 = C_4 Br_4 + 4\, HBr + 2\, HO.$$

$$\underbrace{C_8 H_{10} O_2}_{\text{Aether.}} + 8\, Br_2 = 2\, C_4 Br_4 + 8\, HBr + 2\, HO.$$

Man setzt zu Alkohol von 36 Graden nach und nach Brom, bis die Flüssigkeit, die sich stark erhitzt, zu sieden beginnt; nach dem Erkalten setzt man weingeistige Kalilösung hinzu, bis dieselbe entfärbt ist, sodann Wasser, und verdampft den Alkohol bei gelinder Wärme. Beim Erkalten der Flüssigkeit setzt sich ein gelbes Oel, sodann übergebromtes Aethylen ab, das man durch Auflösen in Weingeist und Fällen aus dieser Lösung durch Wasser reinigt.

Man kann auch absoluten Alkohol mit Brom destilliren und die untere gelbrothe Schicht des Destillats, welche durch überschüssiges Brom gefärbtes Aethylenbromür enthält, mit Kali schütteln; die entfärbte Flüssigkeit trübt sich nach einigen Tagen und setzt übergebromtes Aethylen ab.

Nach einer anderen Methode destillirt man eine ätherische Lösung von Brom, die einige Tage lang gestanden hatte; es geht zuerst Bromwasserstoffsäure, dann flüssiger Bromkohlenstoff (wahrscheinlich Aethylenbromür) über; zu dem bräunlichen Rückstand setzt man zuerst Kali, dann Wasser, um das übergebromte Aethylen in Krystallen auszuscheiden [2]).

---

1) Löwig (1829), Ann. der Chem. und Pharm. III. p. 292.

2) Völckel (Ann. der Chem. und Pharm. XLI. p. 119) erhielt bei Wiederholung dieses Verfahrens nichts Festes, sondern nur ein Oel.

Es bildet farblose, undurchsichtige, fett anzufühlende, kampherähnliche Blättchen, die schwerer als Wasser sind, sich darin wenig lösen, leicht dagegen in Alkohol und Aether löslich sind. Es schmilzt bei 50° zu einem farblosen Oele und sublimirt bei 100° in perlmutterglänzenden Nadeln. Es riecht aromatisch, ähnlich dem Salpeteräther und besitzt einen beissenden, hintennach kühlenden und lange Zeit anhaltenden, zuckerartigen Geschmack.

Es brennt in der Weingeistflamme unter Verbreitung von Dämpfen von Bromwasserstoffsäure; es verlischt aber sogleich, sobald man es aus der Flamme entfernt. Im geschmolzenen Zustande wird es durch Chlor angegriffen und sogleich in Chlorbrom verwandelt.

Wenn man es mit Quecksilberoxyd erhitzt, oder es über rothglühendes Eisenoxyd, Zinkoxyd oder Kupferoxyd leitet, so erhält man Brommetall und Kohlensäure. Ueber rothglühendes Zink, Eisen oder Kupfer geleitet, geben die Dämpfe Brommetall ohne Gasentwickelung.

Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure sind ohne Einwirkung.

Seine weingeistige Lösung wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt und durch Sieden mit Kali nicht zersetzt.

§ 752. Uebergechlortes Aethylenbromür [1]), Brom-Chlorkohlenstoff, *Bromure de Chloréthose*, $C_4 Cl_4 Br_2$. Es bildet sich nach Malaguti, wenn man übergechlortes Aethylen (Einfach-Chlorkohlenstoff) mit Brom dem directen Sonnenlichte aussetzt. Nach kurzer Zeit erstarrt das Ganze zu einer Krystallmasse, welche man durch Umkrystallisiren aus Weingeist reinigt. Die Krystallform ist ein gerades, rhombisches Prisma; es ist isomorph mit dem übergechlorten Aethylenchlorür (Anderthalb Chlorkohlenstoff) [2]). Seine Dichte = 2,3 bei + 21°. Es zersetzt sich in der Wärme in Brom und in übergechlortes Aethylen; Schwefelalkalien bewirken dieselbe Zersetzung.

---

1) Malaguti (1844), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XVI. p. 16.
2) Nicklès, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXII. p. 64.

Gejodete Derivate des ölbildenden Gases.

§ 753. Man kennt nur das Aethylenjodür und das gejodete Aethylen.

Aethylenjodür [1]. Elayljodür, Acetyljodür-Jodwasserstoff, Vinyljodür-Jodwasserstoff, Jodätherin, Jodkohlenwasserstoff, $C_4H_4J_2$. Es bildet sich durch directe Verbindung von ölbildendem Gas mit Jod, oder durch Einwirkung der Wärme auf Aethyljodür:

$$\underbrace{2\,C_4H_5J}_{\text{Aethyljodür.}} = \underbrace{C_4H_4J_2}_{\text{Aethylenjodür.}} + \underbrace{C_4H_4}_{\text{Oelbildendes Gas.}} + H_2.$$

Nach Faraday stellt man es auf folgende Weise dar: Man bringt Jod in eine mit ölbildendem Gase gefüllte Flasche und setzt sie der Einwirkung des directen Sonnenlichtes aus; beide Körper vereinigen sich ohne Bildung von Jodwasserstoffsäure zu einer festen, krystallinischen Verbindung, welcher man durch Behandeln mit Kalilösung das überschüssige Jod, von dem sie noch gefärbt ist, leicht entzieht. Man wäscht sodann das Product mit Wasser und krystallisirt es aus siedendem Alkohol um.

Nach Regnault erhitzt man Jod in einem langhalsigen Kolben auf 50—60° und leitet dann einen Strom gereinigtes, ölbildendes Gas hinein. Die Absorption desselben geht schnell vor sich, das Jod schmilzt und verwandelt sich zuletzt in einen gelben, pulverförmigen Körper. Ein Theil desselben sublimirt und setzt sich im Halse des Kolbens in gelblichen Nadeln an, die durch einen Ueberschuss von ölbildendem Gase weiss werden.

Nach E. Kopp leitet man Aethyljodür durch eine enge, dunkelrothglühende Glasröhre und condensirt die hierbei sich bildenden Producte in einer gut abgekühlten Vorlage: Das sich darin absetzende Aethylenjodür ist immer noch mit etwas Jod verunreinigt; man behandelt es deshalb mit Kali und krystallisirt es aus Alkohol um.

---

1) Faraday (1821), Annals of Philos. XVIII. p. 118; Quart. Journ. XIII. p. 429; Regnault, Ann. de Chim. et de Phys. LIX. p. 367; Ann. der Chem. und Pharm. XV. p. 67; Darcet, l'Institut 1835 Nr. 105; E. Kopp, Journ. de Pharm. (3) VI. p. 110; Ann. der Chem. und Pharm. LII. p. 320.

Das Aethylenjodür bildet lange, seideglänzende, farblose Nadeln von durchdringend ätherartigem, leicht Kopfweh erregenden Geruche und süsslichem Geschmacke. Es schmilzt bei + 73° zu einem gelblichen Oele, das beim Erkalten zu einer Krystallmasse erstarrt.

Es lässt sich in einer Atmosphäre von ölbildendem Gase sublimiren; aber bei + 85° zersetzt es sich sowohl an der Luft, als auch im leeren Raume in freies Jod und in ölbildendes Gas. Es zersetzt sich auch nach und nach ohne Mitwirkung der Wärme und wird besonders im Lichte leicht gelb.

Es ist unlöslich in Wasser, löslich aber in Alkohol, in geringerer Menge jedoch als das Aethylenbromür und -chlorür.

Es brennt in der Weingeistflamme unter Entwickelung von Jod und von Jodwasserstoffsäure.

Concentrirte Schwefelsäure zersetzt es zwischen 150 und 200°. Concentrirte Salpetersäure entwickelt sogleich salpetrige Dämpfe unter Abscheidung von Jod.

Beim Sieden mit concentrirter wässriger Kalilösung verflüchtigt es sich zum grossen Theil unverändert; ein kleiner Theil nur spaltet sich in ölbildendes Gas und in Jod.

Weingeistige Kalilösung bewirkt in der Siedehitze eine Zersetzung entweder in ölbildendes Gas und Jod, oder in gejodetes Aethylen und Jodwasserstoffsäure.

Kalium greift es schon in gelinder Wärme an.

Wenn man durch Aethylenjodür Chlorgas leitet, so erhitzt es sich und bildet Aethylenchlorür, sowie gelbe Krystalle von Chlorjod; Brom bildet eben so Aethylenbromür und Bromjod.

Beim Erhitzen mit Quecksilbercyanid giebt das Aethylenjodür Quecksilberjodid, Jodcyan und brennbares Gas. Eine weingeistige Lösung von Aethylenjodür bildet mit Aethylenjodür weisse, schmelzbare Nadeln, die bei 80° unverändert bleiben und sich bei stärkerem Erhitzen in Quecksilberjodid, Jodcyan und ölbildendes Gas zersetzen. Dieses Product enthält wahrscheinlich $C_4 H_4 J_2$, Cy Hg (E. Kopp).

Gejodetes Aethylen[1]), Jodacetyl, Acetyljodür, Jodaldehyd, Jodätherid, Vinyljodür, $C_4 H_3 J$. Man destillirt Aethylenjodür mit einer weingeistigen concentrirten Kalilösung, und trennt das gejodete

---

1) Regnault (1835), Ann. de Chim. et de Phys. LIX. p. 370; Ann. der Chem. und Pharm. XV. p. 69; E. Kopp, Compt. rend. XVIII. p. 871.

Aethylen von dem in die gut abgekühlte Vorlage übergehenden weingeistigen Destillat durch Zusatz von Wasser.

Es erscheint als farblose Flüssigkeit von zwiebelähnlichem Geruche, die sich nicht in Wasser, leicht aber in Alkohol und Aether löst. Es siedet bei 56°; sein spec. Gewicht = 1,98. Durch Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure wird es in der Kälte nicht angegriffen. Durch rauchende Salpetersäure wird es unter Freiwerden von Jod und Entwickelung von rothen Dämpfen zersetzt.

Geschwefelte Derivate des ölbildenden Gases.

§ 754. Wenn man Schwefelalkalien auf Aethylenchlorür einwirken lässt, so bilden sich durch doppelte Zersetzung Chlorkalium und folgende schwefelhaltige Verbindungen[1]):

Aethylensulfuret $C_4 H_4 S_2$,
Aethylensulfhydrat $C_4 H_4 S_2$, 2 H S,
Aethylenbisulfuret $C_4 H_4 S_4$.

§ 755. Aethylensulfuret, Aetherinmonosulfuret, Schwefelelayl, $C_4 H_4 S_2$. Wenn man eine weingeistige Lösung von Einfach-Schwefelkalium mit holländischer Flüssigkeit gemischt der Luft aussetzt, so bildet sich nach einiger Zeit ein weisser Niederschlag von Aethylensulfuret.

Es ist ein weisses, in Wasser nicht, in Alkohol sehr wenig lösliches Pulver, das in der Wärme unter Bildung schwefelhaltiger Producte zerstört wird.

Löwig und Weidmann erklären die Bildung von Aethylensulfuret durch die Annahme, dass sich zuerst die Verbindung $C_4 H_4 S_2$, 2 K S bildet, welche durch die Einwirkung der Luft zersetzt wird.

Wird eine weingeistige Lösung von Einfach-Schwefelkalium mit holländischer Flüssigkeit vermischt und der Zutritt der Luft abgehalten, so nimmt die Flüssigkeit nach einiger Zeit eine hellrothe Farbe an, ohne dass, selbst nach mehreren Wochen, ein Niederschlag entsteht. Nachdem der Alkohol abdestillirt worden ist, bleibt ein braunes, zerfliessliches Salz von höchst unangenehmem, faulenden Thierstoffen ähnlichem Geruch zurück. Beim Sättigen der wässrigen

1) Löwig und Weidmann, Poggend. Ann. XLVI. p. 84; XLIX. p. 123.

Lösung dieses Productes mit einer Säure entwickelt sich Schwefelwasserstoff und setzt sich ein gelblicher Körper ab, der schon unter 100° zu einem braunen, ölartigen Harze schmilzt.

§ 756. Aethylensulfhydrat, Elaylsulfhydrat, Elaylmercaptan, Elaylschwefelwasserstoffsäure, $C_4 H_6 S_4 = C_4 H_4 S_2, 2 HS$. Durch Vermischen einer weingeistigen Lösung von Kaliumsulfhydrat mit holländischer Flüssigkeit bei abgehaltenem Luftzutritte, scheidet sich viel Chlorkalium aus, und in der darüber stehenden farblosen Flüssigkeit bleibt Aethylensulfhydrat gelöst. Bei der Destillation entwickelt sich etwas Schwefelwasserstoff, während zugleich eine alkoholische Flüssigkeit übergeht.

Nachdem durch etwas essigsaures Bleioxyd der Schwefelwasserstoff entfernt worden ist, besitzt diese Flüssigkeit einen höchst widrigen Geruch. Mit Wasser verdünnt, giebt sie mit Eisenoxydsalzen einen grünen, mit Kupfersalzen einen blauen und mit Bleisalzen einen schwefelgelben Niederschlag, welcher letztere nach einiger Zeit blau wird. Silbersalze werden durch diese Flüssigkeit gelb, Quecksilberchlorid weiss, Goldchlorid und Platinchlorid gelb gefärbt.

Wasser trübt die weingeistige Lösung nicht, an der Luft wird dieselbe aber nach und nach milchig.

Das *Bleisalz* gab bei der Analyse $C_4 H_4 Pb_2 S_4 = C_4 H_4 S_2, 2 PbS$.

§ 757. Aethylenbisulfuret, Zweifach-Schwefelelayl, $C_4 H_4 S_4$. Wenn man eine weingeistige Lösung von Zweifach-Schwefelkalium mit holländischer Flüssigkeit in einem verschliessbaren Gefässe vermischt, so erhält man nach längerer Zeit einen gelblich weissen, pulverförmigen Niederschlag von Aethylenbisulfuret.

Es schmilzt etwas über 100° und besitzt einen süsslichen Geschmack. Bei der Destillation bildet es brennbare Gase und eine schwefelhaltige Flüssigkeit, und hinterlässt schwefelhaltige Kohle. Concentrirte siedende Kalilauge greift es kaum an.

§ 758. Nach Löwig und Weidmann erhält man auch ein Aethylenquintisulfuret (Fünffach-Schwefelelayl) beim Behandeln von holländischer Flüssigkeit mit Dreifach- oder Fünffach-Schwefelkalium. Es ist ein weisses Pulver und den vorstehend beschriebenen schwefelhaltigen Körpern sehr ähnlich. Durch Kali wird es kaum angegriffen.

Wenn man die eine oder die andere der vorstehenden schwefelhaltigen Verbindungen mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so bildet sich ausser der Schwefelsäure eine andere eigenthümliche Säure, welche lösliche Salze bildet. Man dampft im Wasserbade ab, verdünnt mit Wasser, dampft von Neuem ab, um die Salpetersäure zu verjagen, sättigt mit kohlensaurem Baryt und concentrirt die Flüssigkeit durch Abdampfen. Das so erhaltene Barytsalz bildet farblose Krystalle, die bei 140° kein Wasser verlieren; bei stärkerem Erhitzen geben sie Wasser, brenzliche Producte, welche schweflige Säure und Schwefel enthalten, und hinterlassen ein Gemenge von schwefelsaurem Baryt und Kohle.

Löwig fand bei der Analyse dieses Barytsalzes:

Kohlenstoff	7,25	7,13
Wasserstoff	1,79	1,67
Schwefel	20,53	21,20
Sauerstoff	30,11	29,45
Baryt	40,32	41,35
	100,00	100,00.

Er deducirt aus diesen Resultaten die Formel $C_4 H_6 O_{14} S_5$, 2 Ba O, welche der Wahrscheinlichkeit entbehrt.

Durch Zersetzen dieses Barytsalzes mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure erhält man eine Verbindung, welche von Löwig Sulfoparacetylschwefelsäure genannt wird.

Dieser Gegenstand bedarf einer neuen und gründlichen Untersuchung, da die Analysen, nach welchen die Formeln der Aethylensulfurete berechnet worden sind, nicht sehr übereinstimmen.

Schwefelsaure Derivate des ölbildenden Gases.

§ 759. Das ölbildende Gas verbindet sich mit der wasserfreien Schwefelsäure zu der wasserfreien Aethionsäure, welche durch Wasser in die wasserhaltige Aethionsäure übergeht. Die Lösung der letzteren verwandelt sich beim Sieden mit Wasser in die Isäthionsäure:

Wasserfreie Aethionsäure	$C_4 H_4 S_4 O_{12} = C_4 H_4, 4 SO_3$.
Aethionsäure	$C_4 H_6 S_4 O_{14} = C_4 H_4, 4 SO_3, 2 HO$,
Isäthionsäure	$C_4 H_6 S_2 O_8 = C_4 H_4, 2 SO_3, 2 HO$.

Die Aethionsäure ist zweibasisch, die Isäthionsäure einbasisch.

§ 760. Wasserfreie Aethionsäure [1], Carbylschwefelsäure, Aetherdoppelschwefelsäure, $C_4 H_4 S_4 O_{12} = C_4 H_4, 4 SO_3$. Um diese Verbindung mit Hülfe von ölbildendem Gase darzustellen, leitet man dieses Gas zugleich mit den Dämpfen von wasserfreier Schwefelsäure in ein Uförmig gebogenes Rohr: die Temperatur steigert sich ausserordentlich und es bilden sich Krystalle von wasserfreier Aethionsäure.

Die nämliche Verbindung lässt sich auch mittelst Alkohol erzeugen. Wenn man wasserfreie Schwefelsäure von absolutem Alkohol absorbiren lässt, so bilden sich in der Flüssigkeit unter gewissen Bedingungen weisse, seidenglänzende Krystalle. Man stellt dieselben auf folgende Weise dar: Man bereitet wasserfreie Schwefelsäure durch Destillation von Nordhäuser Schwefelsäure, deren Dämpfe man in einer mit Eis umgebenen Vorlage condensirt; sodann bringt man eine Röhre mit absolutem Alkohol in dieselbe und verschliesst sie mit einem Glaspfropfen. Es geschieht sehr selten, dass man sogleich Krystalle erhält; oft muss man die Röhre mit dem Alkohol in ein zweites Gefäss mit neuer wasserfreier Schwefelsäure, oft sogar noch in ein drittes bringen. Die Bildung der Krystalle geht ohne Entwickelung von schwefliger Säure vor sich; es bilden dieselben sich auch in der Vorlage, aber mit wasserfreier Schwefelsäure gemengt, von welcher sie nur schwierig getrennt werden können. Man bringt sie auf einen etwas erwärmten Ziegelstein und hängt diesen in den leeren Raum über Schwefelsäure, wo man sie mehrere Tage lässt, bis sie nicht mehr rauchen.

Durch Behandeln von Aethyloxyd (gewöhnlichem Aether) mit wasserfreier Schwefelsäure erhält man keine wasserfreie Aethionsäure; es bildet sich bei dieser Reaction stets schwefelsaures Aethyloxyd.

Die Krystalle der wasserfreien Aethionsäure schmelzen bei 80° und zerfliessen an der Luft. Mit Wasser und Alkohol mischen sie sich unter Freiwerden von Wärme, durch Abdampfen kann man sie aber nicht mehr aus dieser Lösung gewinnen, da sie dabei 2 At. Wasser aufnehmen und sich in wasserhaltige Aethionsäure verwandeln.

---

1) Regnault (1837), Ann. de Chim. et de Phys. LXV. p. 98; Magnus, Poggend. Annal. XLVII. p. 509.

Geht die Reaction bei dieser Erhitzung zu weit, so erhält man zugleich Isäthionsäure:

$$\underbrace{C_4H_6S_4O_{14}}_{\text{Aethionsäure.}} + 2\,HO = \underbrace{C_4H_6S_2O_8}_{\text{Isäthionsäure.}} + 2\,(SO_3,\,HO).$$

§ 761. Aethionsäure [1], $C_4H_6S_4O_{14} = C_4H_4, 2\,HO, 4\,SO_3$. Sie bildet sich beim Auflösen von Krystallen von wasserfreier Aethionsäure in kaltem Wasser oder, indem man mit wasserfreier Schwefelsäure gesättigten Aether oder absoluten Alkohol mit kaltem Wasser mischt.

In Lösung erhält man diese Säure durch Zersetzen des Barytsalzes mit der nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure. Diese Lösung lässt sich aber selbst im leeren Raume nicht unverändert abdampfen. Bei 100° zersetzt sie sich, selbst im sehr verdünnten Zustande, in Isäthionsäure und Schwefelsäure.

§ 762. Die äthionsauren Salze scheinen im trocknen Zustande zu enthalten:

Neutrale äthionsaure Salze $C_4H_4M_2S_4O_{14} = C_4H_4, 2\,MO, 4\,SO_3$. Nach der vorstehenden Formel ist die Aethionsäure eine zweibasische Säure.

Die äthionsauren Salze sind löslich in Wasser und werden im Allgemeinen aus ihrer Lösung durch Alkohol gefällt. Bei der trocknen Destillation entwickeln sich brenzliche Producte, so wie Schwefelsäure, und hinterlassen einen mit schwefelsaurem Salz gemengten kohligen Rückstand.

Das Ammoniaksalz krystallisirt leicht.

Das Kalisalz, $C_4H_4K_2S_4O_{14}$ + Aq. wird mit Hülfe von Barytsalz und schwefelsaurem Kali dargestellt. Es krystallisirt leicht und verliert nichts im leeren Raume. Beim Erhitzen giebt es erst bei der Zersetzung Wasser ab. Bei hoher Temperatur bläht es sich auf und schwärzt sich; in einem Glasrohr erhitzt, giebt es ein Sublimat von Schwefel. Mit Kalihydrat erhitzt, giebt es schwefelsaures und schwefligsaures Kali, deren Mengen je nach den Bedingungen, unter denen man arbeitet, variiren.

Das Natronsalz, $C_4H_4Na_2S_4O_{14}$ + 2 Aq. wird aus dem

---

1) Magnus (1833), Poggend. Annal. XXVII. p. 378; XLVII. p. 514; Marchand, ibid. XXXII. p. 466.

Barytsalz mittels schwefelsauren Natrons dargestellt. Die Krystalle verlieren nichts im leeren Raume, auch nicht, wenn man sie bis 150° erhitzt; es scheint jedoch nach Magnus, dass diese Krystalle 2 At. Krystallwasser enthalten, die nicht ohne Veränderung des Salzes abgegeben werden können.

Das Barytsalz, $C_4 H_4 Ba_2 S_4 O_{14}$ + Aq. wird dargestellt, indem man zu krystallisirter wasserfreier Aethionsäure zuerst absoluten Alkohol, sodann Wasser setzt, jedoch so, dass die Flüssigkeit sich nicht erhitzt, und zuletzt mit kohlensaurem Baryt sättigt. Man dampft die Lösung bei einer Temperatur ab, die unter 100° liegt, bis eine beginnende Fällung sich zeigt, die man durch Zusatz von absolutem Alkohol vollendet. Der Niederschlag wird mit schwachem Alkohol ausgewaschen. Es ist nöthig, das so erhaltene Salz wieder aufzulösen und von Neuem durch Alkohol zu fällen; es lässt sich indessen nur schwierig rein und vollkommen frei von isäthionsaurem Baryt erhalten.

Das lufttrockne Salz verliert im leeren Raume 4,24 Proc. = 1 At. Wasser (Marchand); bei 100° wird es schon zersetzt. Bei höherer Temperatur entwickelt es Schwefelsäure und eine eigenthümliche Substanz von brenzlichem Geruche; der schwarze Rückstand enthält schwefelsauren Baryt und Schwefelbaryum. Beim Erhitzen in einer Glasröhre giebt das Salz ein Sublimat von Schwefel.

Es löst sich in ungefähr 10 Th. Wasser von 20°; die verdünnte Lösung lässt sich unverändert bis zum Sieden erhitzen, was bei der concentrirten Lösung nicht der Fall ist. Seine wässrige Lösung wird durch Alkohol gefällt.

Das Kalksalz krystallisirt nicht.

Das Kupfersalz krystallisirt schwierig.

Das Bleisalz ist nicht krystallisirbar.

§ 763. Liebig [1]) beschrieb unter dem Namen methionsaurer Baryt ein Salz, welches mit dem äthionsauren Baryt die grösste Aehnlichkeit hat. Man erhält es auf folgende Weise: Man sättigt Aether mit wasserfreier Schwefelsäure, ohne das Gemisch abzukühlen; man verdünnt die saure Lösung mit Wasser und kocht sie so lange, als sich noch Alkoholdämpfe entwickeln; man sättigt mit

---

1) Liebig (1835), Ann. der Chem. und Pharm. XIII. p. 35; Redtenbacher, ibid. XXXIII. p. 356; Wetherill, ibid. LXVI. p. 122.

kohlensaurem Baryt, concentrirt die filtrirte Flüssigkeit durch Abdampfen, und fällt die Flüssigkeit durch ein gleiches Volumen Alkohol. Dadurch wird der methionsaure Baryt gefällt, den man nur noch mit Alkohol zu waschen und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser zu reinigen braucht.

Durch Zersetzen dieses Salzes mit Schwefelsäure erhält man die Methionsäure. Die Lösung dieses Körpers ist sehr sauer und lässt sich ohne Zersetzung kochen.

Nach Wetherill bildet sich auch die Methionsäure neben Aethyl-Schwefelsäure und Isäthionsäure, wenn man schwefelsaures Aethyloxyd mit Wasser kocht.

Der methionsaure Baryt krystallisirt in farblosen, durchscheinenden, stark glänzenden, wasserfreien Schuppen, die sich in 40 Th. kaltem Wasser, leichter in heissem lösen; die Lösung wird durch Metallsalze nicht gefällt. Dieses Salz ist unlöslich in Alkohol. Bei 100° verliert es nichts von seinem Gewicht; bei höherer Temperatur aber färbt es sich und verwandelt sich in schwefelsauren Baryt unter Entwickelung von Wasser, schwefliger Säure und Schwefel. Mit Kali zusammengeschmolzen, zersetzt es sich nicht; der Rückstand enthält kein schwefligsaures Salz.

Liebig giebt dem methionsauren Baryt die Formel $C H_2 O, Ba O, 2 SO_3$, die allerdings mit den Analysen übereinstimmt, die Bildungsweise dieses Salzes aber nicht erklärt. Die Resultate dieser Analysen sind:

	Liebig.		*Redtenbacher.*		*Wetherill.*	*Zusammensetzung des trocknen äthionsauren Baryts.*
Kohlenstoff	3,58	„	11,63	3,42	2,78	7,0
Wasserstoff	1,80	„	1,81	1,78	1,93	1,2
Baryt	43,75	43,89	„	„	44,25	44,7
Schwefel	„	„	18,60	„	„	18,8

Man sieht, dass die Bestimmung des Schwefels und des Baryts ziemlich genau mit der Formel des trocken angenommenen äthionsauren Baryts übereinstimmt. Die beiden Analysen Redtenbacher's stimmen hinsichtlich des Kohlenstoffs nicht überein, dieser Chemiker schreibt aber den grossen Ueberschuss der ersten Analyse einem Entweichen von schwefliger Säure zu.

Wenn man in Betracht zieht, dass die Methionsäure sich bei der Einwirkung von Wasser auf schwefelsaures Aethyloxyd bildet, so könnte man veranlasst werden zu glauben, dass diese Säure isomer mit der Aethionsäure sei. Uebrigens ist der methionsaure Baryt, eben so wie der äthionsaure in Alkohol unlöslich, und giebt, eben so wie jener, bei der Destillation Schwefel ab.

§ 764. **Isäthionsäure** [1]), $C_4H_6S_2O_8 = C_4H_4, 2HO, 2\dot{S}O_3$. Diese mit der Aetherschwefelsäure (§ 803) isomere Verbindung bildet sich beim Sieden der Aethionsäure (§ 761).

Sie bildet sich auch durch fortgesetzte Einwirkung der Schwefelsäure auf Alkohol; man findet sie auch in den Rückständen von der Bereitung des Aethers.

Der Aether selbst bildet durch fortgesetzte Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure Isäthionsäure.

Zur Darstellung der Isäthionsäure leitet man vorsichtig die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in absoluten Alkohol, der in einem Frostgemisch steht; man erhält dadurch eine gelbe, ölartige Flüssigkeit. Sodann setzt man Wasser hinzu und lässt einige Zeit sieden. Zuletzt sättigt man die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt. Wenn der Wasserzusatz nur allmälig geschah und die Flüssigkeit nicht bis zum Sieden erhitzt wurde, so erhält man äthionsaures Salz, aber kein isäthionsaures.

Dasselbe Product erhält man durch Sättigen von Aether mit wasserfreier Schwefelsäure; durch Zusatz von Wasser scheidet man aus dem Gemenge den überschüssigen Aether ab, in welchem schweres Weinöl gelöst sich befindet. Die bis zum Sieden erhitzte Lösung giebt zuerst Aether, dann Alkohol ab, und enthält zuletzt nur noch Schwefelsäure und Isäthionsäure.

Vermittelst des isäthionsauren Baryts erhält man durch doppelte Zersetzung mit löslichen schwefelsauren Salzen die anderen isäthionsauren Salze.

Zur Darstellung der Isäthionsäure zersetzt man das Barytsalz vorsichtig mit der nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure, und

---

1) Magnus (1833), Ann. der Chem. und Pharm. VI. p. 162; Liebig, ibid. XIII. p. 32; XXV. p. 39; Regnault, Ann. de Chim. et de Phys. LXV. p. 98; Woskresensky, Ann. der Chem. und Pharm. XXV. p. 113; Berzelius, ibid. XXVIII. p. 5.

dampft die filtrirte Flüssigkeit zuerst bei gelinder Wärme, dann im leeren Raume über Schwefelsäure ab.

Die Isäthionsäure ist eine klebrige, sehr saure Flüssigkeit, welche das Chlornatrium und die essigsauren Salze zersetzt. Sie erträgt eine Temperatur von 150°, ohne sich zu zersetzen, schwärzt sich aber bei stärkerem Erhitzen.

Mit den Metalloxyden bildet sie lösliche und krystallisirbare Salze.

§ 765. Die isäthionsauren Salze werden im Allgemeinen durch folgende Formel ausgedrückt:

Neutrale isäthionsaure Salze $C_4H_5MS_2O_8 = C_4H_4, HO, MO, 2SO_3$.

Diese Salze unterscheiden sich von den damit isomeren äthylschwefelsauren Salzen durch grosse Stabilität; sie lassen sich im Allgemeinen bis auf 200° erhitzen, ohne sich zu zersetzen. Mit Kalihydrat zusammengeschmolzen, entwickelt ein isäthionsaures Salz Wasserstoff, während ein Gemenge von kohlensaurem, oxalsaurem, schwefelsaurem und schwefligsaurem Salz zurückbleibt. Die Natur und die Menge dieses Products variiren je nach der Temperatur, bei welcher man das Gemenge erhitzt.

Das Ammoniaksalz, $C_4H_5(NH_4)S_2O_8$ bildet gut ausgebildete Oktaëder, welche ihre Durchsichtigkeit im leeren Raume beibehalten und bei 120° keinen Gewichtsverlust erleiden.

Wenn man dieselben aber bis auf 230° erhitzt, bis sie 11 Proc. Wasser verloren haben, so gehen sie in Taurin $C_4H_7NS_2O_6$ (vrgl. Bd. I. Seite 742) über, welches vollkommen identisch mit dem aus der Galle dargestellten Taurin ist[1]:

---

1) Strecker (1854), Compt. rend. XXXIX. p. 61 und Pharm. Centralbl. 1854 p. 667.

Anmerk.: Gerhardt hat schon vor länger als zwei Jahren (Compt. rend. des trav. de Chim. VI. Année. p. 401) angedeutet, dass man, von den Verbindungen der wasserfreien Schwefelsäure mit den mit dem ölbildenden Gase isomeren Kohlenwasserstoffen ausgehend, wahrscheinlich auf verschiedene Aether und Alkohole zurückgehen könne; das Beispiel, was er mit der Isäthionsäure anführt, weist auch, wenn man die Ansichten Gerhardt's bezüglich der Constitution der Aether und Amide betrachtet, auf die Erzeugung dahin gehöriger Amide hin. Das Taurin ist nun nach Strecker: das Amid der Isäthionsäure.

$$\underbrace{C_4H_5(NH_4)S_2O_8}_{\text{Isäthionsaures Ammoniak,}} - 2HO = \underbrace{C_4H_7NS_2O_6}_{\text{Taurin.}}$$

Das Kalisalz, $C_4H_5KS_2O_8$ bildet an der Luft unveränderliche, rhombische Prismen, welche bis auf 300° erhitzt werden können, ohne dass sie sich zersetzen.

Das Salz schmilzt zwischen 300 und 350° zu einer Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer fasrigen, porcellanähnlichen Masse erstarrt. Es krystallisirt leicht aus siedendem Alkohol.

Das Barytsalz, $C_4H_5BaS_2O_8$ erhält man durch Sättigen der siedenden Lösung des Productes der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Aether oder Alkohol mit kohlensaurem Baryt. Die Lösung giebt beim Abdampfen hexagonale, durchsichtige Tafeln; diese Krystalle enthalten kein Krystallwasser und lassen sich bis auf 300° erhitzen, ohne einen Gewichtsverlust zu erleiden. Sie schmelzen bei 320° zu einer farblosen Flüssigkeit. Durch stärkeres Erhitzen wird das Salz unter Schwärzung und beträchtlichem Aufblähen, so dass es das Hundertfache des ursprünglichen Volumens annimmt, zerstört; zu gleicher Zeit entwickelt sich eine eigenthümlich durchdringend riechende Flüssigkeit.

Das Kupfersalz, $C_4H_5CuS_2O_8 + 2$ Aq. bildet blassgrüne, gerade, rhombische Prismen. Bei 140° wird es weiss und verliert 19,7 Proc. Krystallwasser.

Aethyl.

Zusammensetzung: $C_8H_{10} = C_4H_5, C_4H_5$.

§ 766. Dieser Kohlenwasserstoff[1], welcher das Metall der Aethylverbindungen repräsentirt, bildet sich durch Einwirkung von Zink auf Aethyljodür:

$$2\,C_4H_5J + Zn_2 = 2\,ZnJ + C_8H_{10}.$$

Da das Aethyljodür durch das Zink erst bei einer oberhalb seines Siedepunktes liegenden Temperatur angegriffen wird, so muss man die Reaction unter einem gewissen Drucke vor sich gehen lassen. Frankland verfährt dabei auf folgende Weise: Man nimmt eine an

1) Frankland (1849), Ann. der Chem. und Pharm. LXXI. p. 171.

dem einen Ende zugeschmolzene Glasröhre von etwa 12 Zoll Länge, 1,3 Millim. Dicke und 10 Millim. innerem Durchmesser, bringt auf den Boden derselben Stücke von ganz fein granulirtem Zink, und zieht die Röhre am anderen Ende zu einer Spitze aus. Man lässt sodann durch die nachträglich zweimal rechtwinklig gebogene Spitze etwa 6 Gramme Aethyljodür in die Röhre sich einsaugen, verbindet das äusserste Ende mit der Luftpumpe, evacuirt und schmilzt die Spitze, sobald das Aethyljodür zu sieden beginnt, mit dem Löthrohr ab. Die Röhre wird sodann in ein Oelbad gebracht. Das Zink zersetzt den Jodwasserstoffäther ungefähr bei 150°, und zwar geht die Zersetzung um so schneller von statten, eine je grössere Oberfläche das Zink darbietet. Das Zink und die inneren Wände der Röhre überziehen sich mit weissen Krystallen von Zinkjodür, und es bleibt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit zurück, deren Volumen ungefähr nur die Hälfte des angewendeten Aethyljodürs beträgt. Nach zweistündiger Behandlung lässt man erkalten und bricht darauf die äusserste Spitze unter Wasser ab. Die in dem Rohr enthaltene Flüssigkeit verschwindet und verwandelt sich in Gas (ungefähr das 40fache Volumen der Röhre). Man lässt das Gas 24 Stunden lang mit Wasser in Berührung, um die Dämpfe des unzersetzten Aethyljodürs zu absorbiren. Das Gas ist Aethyl, gemengt mit ölbildendem Gas und Aethylwasserstoff ($C_4 H_4 + C_4 H_6 = C_8 H_{10}$), welche beiden letzteren von einer secundären Reaction herrühren. Da das Aethyl minder flüchtig ist, als die beiden anderen Gase, so kann man ersteres rein erhalten, wenn man nur die letzten Reactionen des nach dem Oeffnen der Röhre sich entwickelnden Gases auffängt.

Das Aethyl ist ein farbloses Gas von schwach ätherartigem Geruche, der von einer Spur einer fremden Substanz herrührt. Es brennt mit stark weisser, leuchtender Flamme. Sein spec. Gewicht = 2,00394. Bei — 18° wird es noch nicht flüssig, aber bei einem Drucke von $2^1/_2$ Atmosphären lässt es sich leicht schon bei + 3° zu einem farblosen, durchsichtigen, leicht beweglichen Liquidum condensiren.

Es ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. Frisch ausgekochter absoluter Alkohol nimmt davon bei 14° und 744,8 Millim. Druck sein 18faches Volumen auf. Eine kleine Menge Wasser dieser Auflösung zugesetzt, bewirkt im ersten Augen-

blicke eine milchige Trübung, und sogleich darauf eine lebhafte Gasentwickelung und vollständige Ausscheidung des Aethylgases.

Rauchende Schwefelsäure ist ohne Einwirkung auf Aethyl; durch concentrirte Salpetersäure und Chromsäure wird es nicht wesentlich verändert.

Schwefel und Jod vereinigen sich selbst beim Erhitzen damit nicht. Durch Schwefel wird es zersetzt, es bildet sich Schwefelwasserstoff und es setzt sich Kohle ab, sobald man die Temperatur bis zur Rothglühhitze steigert.

Mit einem gleichen Volumen Sauerstoff gemengt und bei gewöhnlicher Temperatur über Platinschwamm geleitet, bleibt es unverändert; bei gelindem Erhitzen fängt das Platin an zu glühen, und unter Abscheidung einer kleinen Menge Kohle wird Kohlensäure und Wasser nebst einer geringen Menge eines brennbaren Gases, wahrscheinlich Methylwasserstoff gebildet.

Das Aethyl wird durch Antimonsuperchlorid, selbst unter Mitwirkung des Sonnenlichtes nicht absorbirt. Chlor wirkt im Dunkeln nicht ein; im zerstreuten Lichte findet aber sogleich Zersetzung statt; das Volumen des Aethyls vermindert sich und es entsteht eine farblose Flüssigkeit.

Brom wirkt auf das Aethyl nur unter dem Einflusse des Sonnenlichtes und bei gelinder Wärme ein.

Aethylwasserstoff (Aethylhydrür).

Zusammensetzung: $C_4H_6 = C_4H_5, H$.

§ 767. Dieser Kohlenwasserstoff [1]) bildet sich durch Einwirkung von Zink auf Aethyljodür bei Gegenwart von Wasser:

$$2\,C_4H_5J + Zn_2 + 2\,HO = \underbrace{2\,(ZnJ, ZnO)}_{\text{Zinkoxyjodür.}} + \underbrace{2\,C_4H_6}_{\text{Aethylwasserstoff.}};$$

oder durch Einwirkung von Wasser auf Zinkäthyl:

$$C_4H_5Zn + 2\,HO = ZnO, HO + C_4H_6.$$

---

1) Frankland und Kolbe (1848), Ann. der Chem. und Pharm. LXV. p. 269; Kolbe, ibid. LXIX. p. 279; Frankland, ibid. LXXI. p. 203 und 213.

Es scheint sich auch durch Einwirkung von Kalium auf Cyanäthyl (§ 202, Bd. I., Seite 426) zu bilden.

Die beste Methode, Aethylwasserstoff darzustellen, besteht darin, gleiche Theile Aethyljodür und Wasser mit granulirtem Zink in einer starken, verschlossenen Röhre im Oelbade zu erhitzen. Man hat sich vor Explosionen zu sichern, umgiebt man den Apparat mit einem hölzernen Kasten, der auf der vorderen Seite mit Doppelglas versehen ist, um den Gang der Operation zu überwachen. Die Zersetzung geht viel schneller vor sich, als bei Anwendung von wasserfreiem Aethyljodür. Die in der Röhre enthaltene Flüssigkeit verdickt sich und erstarrt bald zu einer weissen, amorphen Masse von Zinkoxyjodür (basischem Zinkjodür). Nach Verlauf von zwei Stunden entfernt man die Röhre aus dem Bade und öffnet sie unter Wasser. Der Aethylwasserstoff entweicht mit Heftigkeit. Die Menge des Jodwasserstoffäthers, die man zu einer Röhre von der bei der Darstellung des Aethyls angegebenen Dimension anwendet, darf nicht 3,5 Gr. und die Temperatur nicht 180° überschreiten. Eine einzige Röhre liefert 300 Kubikfuss Gas.

Zur Darstellung des Aethylwasserstoffs mittelst Cyanäthyl zersetzt man diesen Aether durch Kalium in einem eigenthümlichen Apparate. Der Rückstand in dem Apparate enthält Cyankalium, sowie eine mit dem Cyanäthyl polymere organische Base, das Kyanäthin (vergl. Bd. I., Seite 426).

Der Aethylwasserstoff ist ein farbloses, geruchloses Gas, das bei — 18° noch nicht flüssig wird. Sein spec. Gewicht = 1,075. Es ist unlöslich in Wasser; Alkohol absorbirt 1,13 Volumen.

Concentrirte Schwefelsäure ist ohne Einwirkung.

Weder Jod, noch Schwefel verbinden sich mit demselben beim Erhitzen.

Es absorbirt im zerstreuten Lichte ein gleiches Volumen Chlor und erzeugt ein Gemenge nach gleichen Volumen von Chloräthylwasserstoff und Salzsäure:

$$\underbrace{C_4H_6}_{\text{Aethylwasserstoff.}} + Cl_2 = \underbrace{C_4H_5Cl}_{\text{Chloräthylwasserstoff.}} + HCl.$$

Bei Gegenwart von überschüssigem Chlor erzeugen sich im

Sonnenlichte Krystalle, welche übergechlortes Aethylenchlorür (Kohlensesquichlorid) zu sein scheinen.

Durch Antimonsuperchlorid wird es nicht absorbirt.

Metallderivate des Aethylwasserstoffs.

§ 768. Aethylzink oder Zinkäthyl[1]), C_4H_5Zn. Man erhält es eben so wie die homologe Methylverbindung (Bd. I. Seite 634) durch die Einwirkung von metallischem Zink auf Aethyljodür. Es ist eine farblose, durchsichtige, das Licht stark brechende Flüssigkeit von eigenthümlich durchdringendem Geruche. Es ist minder flüchtig als das Zinkmethyl und zersetzt sich mit Wasser zusammengebracht in Aethylwasserstoff und Zinkoxydhydrat:

$$\underset{\text{Zinkäthyl.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Zn\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\}}$$

$$= \underset{\text{Aethylwasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Zinkoxydhydrat.}}{\begin{matrix}ZnO\\HO\end{matrix}}$$

Das Zinkäthyl verbindet sich direct mit Chlor, Brom und Jod.

Wenn man das Zinkäthyl langsam Sauerstoff absorbiren lässt, so verwandelt es sich in ein weisses, amorphes Oxyd. In grösserer Menge der Luft ausgesetzt, entzündet es sich.

Gechlorte Derivate des Aethylwasserstoffs.

§ 769. Chloräthylwasserstoff[2]), C_4H_5Cl. Der Aethylwasserstoff absorbirt ein gleiches Volumen Chlor und bildet 1 Vol. Salzsäure und 1 Vol. Chloräthylwasserstoff. Letzterer bildet ein Gas, das selbst bei — 18° noch nicht verdichtet wird. Es ist isomer

---

1) Frankland (1849), Ann. der Chem. und Pharm. LXXI. p. 214; LXXXV. p. 360; Pharm. Centralbl. 1850 p. 105; 1853 p. 231; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1849 p. 418; Journ. für prakt. Chem. LIX, p. 208; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1852 p. 573.

2) Frankland und Kolbe (1848), Ann. der Chemie und Pharm. LXV. p. 269.

mit dem Aethylchlorür. Wasser absorbirt davon zweimal mehr als vom Aethylchlorür. Es brennt mit der nämlichen Flamme wie das letztere.

Aethyloxydhydrat.

Syn.: Alkohol, Weingeist.

Zusammensetzung: $C_4 H_6 O_2 = C_4 H_5 O, HO$.

§ 770. Der Alkohol, welcher seinen Namen einer ganzen Klasse von organischen Verbindungen gegeben hat, ist der allgemeinen Annahme zufolge, von Arnoldus de Villanova, einem berühmten Arzte, der zu Montpellier gegen das Jahr 1300 lebte, entdeckt worden. Th. von Saussure[1]) hat ihn zuerst genau analysirt.

Der Alkohol ist ein Product der Gährung des Zuckers oder vielmehr des Krümelzuckers (§ 981); man erhält ihn durch Destillation zuckerhaltiger Flüssigkeiten, welche die geistige Gährung erlitten haben; diese Operation wird im Grossen mit Wein (daher der Name *Weingeist*), sowie mit gegohrenen Flüssigkeiten aus Kartoffeln und Cerealien dargestellt, ausgeführt.

Man erhält den Alkohol im reinen Zustand (absoluter Alkohol), wenn man die von diesen Destillationen herrührenden Flüssigkeiten wiederholt rectificirt und zuletzt über gebrannten Kalk destillirt. (Der Kalk lässt sich auch durch geglühtes kohlensaures Kali oder durch geschmolzenes essigsaures Kali ersetzen.) Um ein chemischreines Product zu erhalten, dessen specifisches Gewicht durch wiederholte Destillationen sich nicht verändert, muss man grössere Mengen Flüssigkeit anwenden.

Man füllt eine Retorte zu zwei Dritttheilen mit Stückchen von gebranntem Kalk an und giesst den schon vorher rectificirten Weingeist darüber, so dass der Kalk davon kaum bedeckt ist; der Kalk löscht sich bald und die dabei freiwerdende Wärme ist fast hinreichend, um den Weingeist bis zum Sieden zu erhitzen. Man lässt den Weingeist einige Stunden lang über dem Kalk stehen und destillirt sodann

---

1) Th. de Saussure, Annal. de Chim. XLII. p. 225; LXXXIX. p. 273; Gay-Lussac, ibid. LXXXVI. p. 175; XCV. p. 311; Ann. de Chim. et de Phys. II. p. 130.

aus dem Wasserbade. Das Product ist jedoch nicht vollkommen wasserfrei und bedarf einer neuen Rectification über Kalk. Zuweilen wendet man auch noch geschmolzenes Kali an, von welchem man einige Stückchen mit dem Weingeist löst, und denselben sodann über freiem Feuer oder aus einem Chlorcalciumbade abdestillirt, bis drei Viertheile der Flüssigkeit übergegangen sind. Man verliert jedoch bei Anwendung von Kali nicht wenig Alkohol und der Rückstand ist in Folge der Zersetzung, die der Weingeist durch das Kali erleidet, immer braun gefärbt.

Eine schon seit langer Zeit bekannte Entwässerungsmethode des Alkohols [1]) besteht darin, eine vom Fett sorgfältig gereinigte Ochsenblase (oder eine wiederholt mit Leimlösung überzogene Kalbsblase) mit Weingeist von 80 Proc. fast anzufüllen und sodann luftdicht verschlossen einige Wochen einer Temperatur von 40—50° auszusetzen. Die innere Fläche der Blase befeuchtet sich immer mit Wasser, welches durch Endosmose dieselbe durchdringt und auf der Aussenfläche verdunstet. Der Weingeist lässt sich dadurch bis auf 96—97 Proc. verstärken.

Casoria [2]) benutzt wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd, um zu erkennen, ob der Alkohol wasserfrei ist. Dieses Salz bleibt weiss, wenn man es mit wasserfreiem Alkohol in einem verschlossenen Glasgefässe hinstellt; es wird dagegen blau, wenn der Alkohol noch Wasser enthält.

Nach Gorgey [3]) lässt sich die Gegenwart von Wasser im Alkohol durch die Eigenschaft, Benzol zu trüben, wenn der Alkohol wässrig ist, sich aber mit Benzol zu mischen, wenn er kein Wasser enthält, erkennen. Man bringt zu diesem Behufe 3—4 Kubikcentimeter Benzol in ein Probirglas und fügt nun einen Tropfen Alkohol hinzu. Fällt der Tropfen auf den Boden nieder, ohne eine Trübung zu erzeugen, so erhält er über ein Dritttheil seines Gewichtes Wasser. Man überzeugt sich nun davon, dass der Alkohol zu viel Wasser enthält, um eine Färbung erzeugen zu können, dadurch, dass man zu

1) Sömmering, Denkschriften d. Akad. d. Wissenschaft. zu München, 1811; 1814; 1820; 1824.

2) Casoria, Journ. de Chim. méd. Juillet 1846.

3) Gorgey, Compt. rend. XXX. p. 691; Journ. f. prakt. Chem. LV. p. 114; Pharm. Centralbl. 1852 p. 131; Liebig und Kopp's Jahresber. 1851 p. 504.

dem zu prüfenden Alkohol absoluten Alkohol setzt und den Versuch wiederholt. Der Tropfen wird nun, wenn der zu prüfende Weingeist 65—93 Proc. Alkohol enthielt, Trübung und Ausscheidung kleiner Tröpfchen bedingen, oder, wenn er stärker war, höchstens 7 Proc. Wasser enthielt, leichte Wolken hinter sich lassen. In diesem Falle kann man die Trübung verschwinden machen durch Zusatz von absolutem Weingeist, der in dem Masse grösser sein muss, als der Wassergehalt des zu prüfenden Alkohols gross ist.

Branntwein und Spiritus aus Getreide und aus Kartoffeln enthalten eigenthümlich riechende Körper, Fuselöle, welche man durch Behandeln derselben mit frisch ausgeglühter Holzkohle entfernen kann. Man bringt die Kohle in den Spiritus, lässt sie, unter öfterem Umrühren damit mehrere Tage in Berührung und zapft dann den Branntwein klar ab, destillirt ihn auch wohl noch. Oder man filtrirt den Spiritus durch die gröblich gepulverte Kohle, welche sich in einem Filtrirfasse befindet.

§ 771. Im reinen Zustande ist der Alkohol eine farblose, dünnflüssige, sehr bewegliche Flüssigkeit von 0,792 spec. Gew. bei 20°. Er siedet nach Gay-Lussac bei 78,4° unter 760 Millimeter Druck. Sein brennender Geschmack nimmt mit der Verdünnung ab; sein Geruch ist durchdringend und kopfeinnehmend. Er ist das berauschende Princip aller geistigen Flüssigkeiten. Man hat ihn noch nicht in den festen Zustand übergeführt. Seine Dampfdichte = 1,6133 = 4 Vol. nach der allgemein angenommenen Formel. Er ist leicht entzündlich und brennt mit blassblauer Flamme.

Zum Wasser hat der Alkohol grosse Verwandtschaft; er zieht es im wasserfreien Zustande rasch aus der Luft an. Beim Vermischen mit Wasser findet bemerkbare Wärmeentwickelung statt, und stets erfolgt eine Volumenverminderung und eine Zunahme des specifischen Gewichtes, wenn Alkohol und Wasser in irgend einem Verhältnisse mit einander gemischt werden. Die stärkste Contraction zeigt sich beim Vermischen von 1 At. Alkohol mit 6 At. Wasser; 100 Vol. dieses Gemisches enthalten 53,939 Vol. Alkohol und 49,836 Vol. Wasser, so dass 103,775 Vol. auf 100 Vol. reducirt worden sind[1]). Auch lebenden organischen Theilen entzieht der Alkohol Wasser und bewirkt die Coagulation des Albumins; dadurch

1) Rudberg, Ann. de Chim. et de Phys. XLVIII. p. 33.

dient er als Conservationsmittel. Aus dem nämlichen Grunde bewirken Injectionen von Alkohol in die Adern augenblicklich den Tod.

Der Alkohol ist ein Lösungsmittel für Harze, Aether, ätherische Oele, organische Basen, sowie für viele organische Säuren. Er löst ferner Jod, Brom und in kleiner Menge Schwefel, Phosphor [1]), sowie mehrere Gase auf. Er löst weder kohlensaure, noch schwefelsaure Salze. Man kann im Allgemeinen sagen, dass der Alkohol ein gutes Lösungsmittel für wasserstoffreiche Substanzen sei.

Alkoholdämpfe durch ein rothglühendes, mit Bimssteinstückchen gefülltes Porzellanrohr geleitet, liefern Kohle, Kohlenwasserstoffe, Aldehyd, Naphtalin, Benzol und verschiedene andere Körper [2]).

Die Säuren bilden mit dem Alkohol eine grosse Anzahl von Aethylverbindungen [3]).

Schwefelsäure bildet je nach der angewendeten Menge, der Temperatur und der Concentration des Gemenges, Aethylschwefelsäure, Aethyloxyd, schwefelsaures Aethyloxyd, Aethylengas oder ölartige Kohlenwasserstoffe.

Ueberchlorsäure scheint sich gegen Alkohol ebenso wie Schwefelsäure zu verhalten. Beim Erhitzen des Gemenges erhält man Aethyloxyd und später ölartige Kohlenwasserstoffe, während sich zugleich die Masse schwärzt; die Aetherification durch Ueberchlor-

---

1) Ueber die in einer weingeistigen Phosphorlösung sich bildenden Körper siehe Zeise, Ann. der Chem. und Pharm. XLI. p. 35.

2) Marchand, Journ. f. prakt. Chem. XV. p. 7; Reichenbach, Schweigger's Journ. LXI. p. 493; Berthelot, Compt. rend. XXXIII. p. 210; Journ. für prakt. Chem. LV. p. 114; Pharm. Centralbl. 1852 p. 131; Liebig und Kopp's Jahresber. 1851 p. 504.

3) Ueber die Aetherbildung: Dumas und Boullay, Ann. de Chim. et de Phys. XXXVI. p. 294; Poggend. Annal. XII. p. 93; Hennell, Ann. de Chim. et de Phys. XLII. p. 77; Poggend. Annal. XIV. p. 273; Sérullas, Ann. de Chim. et de Phys. XXXIX. p. 152; Poggend. Annal. XIV. p. 283; XV. p. 20; Liebig, Ann. der Chemie IX. p. 1; XXIII. p. 39; XXX. p. 129; Magnus, Poggend. Annal. XXVII. p. 367; H. Rose, ibid. XLVIII. p. 463; Williamson, Ann. der Chem. und Pharm. LXXVII. p. 37; LXXXI. p. 73; Journ. für prakt. Chem. LII. p. 386; LV. p. 257; Pharm. Centralbl. 1851 p. 129; Liebig und Kopp's Jahresber. 1850 p. 459; 1851 p. 511; Mohr, Archiv der Pharm. (2) LVIII. p. 150; 259; LXIV. p. 284; Pharm. Centralbl. 1849 p. 513; Liebig und Kopp's Jahresber. 1849 p. 411; 1850 p. 456; Graham, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXV. p. 108; Pharm. Centralbl. 1850 p. 826; Gerhardt, Revue scientif. XIX. p. 304.

säure [1]) ist ebenso unbegrenzt, wie die durch Schwefelsäure. Chlorsäure entzündet den Alkohol.

Salzsäure, Brom- und Jodwasserstoffsäure bilden Chlor-, Brom- und Jodäthyl.

Mehrere organische Säuren (Oxalsäure, Buttersäure) ätherificiren direct den Alkohol. Die meisten anderen organischen Säuren bedürfen hierzu der Salzsäure oder Schwefelsäure.

Die Salpetersäure giebt je nach ihrer Concentration salpetersaures oder salpetrigsaures Aethyloxyd, Essigsäure, Oxalsäure etc.

Salpetersaures Quecksilberoxyd führt den Alkohol in salpetersaures Aethyloxyd und Quecksilber über (§ 840); durch salpetersaures Quecksilberoxydul wird der Alkohol nicht angegriffen. Wenn man durch eine weingeistige Lösung von salpetersaurem Silberoxyd salpetrige Säure leitet, so setzt sich knallsaures Silberoxyd ab (§ 834); die knallsauren Salze bilden sich auch beim Erhitzen von Alkohol mit Salpetersäure und Quecksilber oder Silber.

Chromsäure oxydirt den Alkohol mit Heftigkeit; die Reaction ist so energisch, dass der Alkohol sich entzündet.

Pelouze [2]) hat zuerst auf das eigenthümliche Verhalten der mit Alkohol gemischten Säuren gegen andere Körper aufmerksam gemacht: so wirkt concentrirte Schwefelsäure, wenn sie mit reinem Alkohol gemischt worden ist, auf kein neutrales, kohlensaures Salz ein, wohl aber auf essigsaures Kali. In Alkohol gelöste Salzsäure wirkt nicht auf kohlensaures Kali ein, wohl aber zersetzt sie kohlensauren Kalk und kohlensaures Natron. Mit Alkohol gemischte Salpetersäure zersetzt kohlensaures Kali nicht, sie zersetzt aber kohlensauren Kalk und andere kohlensaure Salze etc. Diese Thatsachen zeigen, dass eine alkoholische Flüssigkeit gegen Reagenzpapiere und gegen gewisse Reagentien neutral erscheinen kann, während sie in der That sauer ist.

Im reinen Zustande bleibt der Alkohol an der Luft unverändert; wenn er aber zersetzbare organische Substanzen gelöst enthält, so wird er mit der Zeit sauer und in Essigsäure verwandelt.

Wenn man einen spiralförmig gewundenen Platindraht über den Docht einer gewöhnlichen Weingeistlampe bringt, die Lampe zuerst

---

1) Weppen, Ann. der Chem. und Pharm. XXIX. p. 317.

2) Pelouze, Ann. de Chim. et de Phys. L. p. 314 u. 444.

anzündet, und wenn das Platin glüht, rasch ausbläst, so bleibt der Draht glühend, so lange als noch Weingeist in der Lampe ist. Wenn man über die Lampe eine Retorte stellt, deren Boden man abgesprengt hat, so verdichten sich die sich entwickelnden Dämpfe und es sammelt sich eine saure Flüssigkeit, aus einem Gemenge mehrerer Oxydationsproducte des Weingeistes: aus Essigsäure, Ameisensäure, Aldehyd, Acetal etc. bestehend (§ 784)[1].

Mit Platinmohr zusammengebracht, verwandelt sich der Alkohol schnell in Essigsäure; dasselbe geschieht, wenn man ihn mit Kalikalk erhitzt[2]. Bei der Destillation von Alkohol mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure, oder mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, bildet sich Aldehyd.

Weingeistige Kali- und Natronlösungen werden nach und nach an der Luft braun, und enthalten sodann essigsaures Salz und eine braune harzähnliche Substanz (Aldehydharz, § 429; Bd. I. S. 735). Wenn man Alkoholdämpfe über stark erhitzten Aetzbaryt leitet, so entsteht kohlensaurer Baryt, und ein Gasgemenge aus ölbildendem Gas, Methylwasserstoff und Wasserstoffgas bestehend[3].

Chlor zersetzt den Alkohol und bildet ein Gemenge chlorhaltiger Oele und endlich Chloral (§ 437). Brom verhält sich ähnlich. Jod löst sich in Alkohol mit brauner Farbe; wenn man die Lösung erhitzt, so bildet sich Jodwasserstoffsäure und Aethyljodür.

Mehrere Chlor- und Fluormetalle verbinden sich mit dem Alkohol (siehe § 772, Alkoholate). Der Salmiak ätherificirt den Alkohol schon bei 260°. In einer verschlossenen Röhre ist die Zersetzung des Alkohols bei 400° fast vollständig. Die in der Röhre enthaltene Flüssigkeit trennt sich in zwei Schichten: in eine wässrige und eine ätherartige. Oelbildendes Gas erzeugt sich nur in geringer Menge. In der wässrigen Schicht unter dem Aether findet

---

1) Ueber die langsame Verbrennung des Alkohols siehe: Döbereiner, Schweigger's Journ. XLVII. p. 120; LIV. p. 416; LXIII. p. 233; Liebig, Poggend. Annal. XVII. p. 105; Ann. der Chem. und Pharm. XIV. p. 138; XVII. p. 67; E. Davy, Schweigger's Journ. XXXI. p. 340.

2) Dumas und Stas, Ann. de Chim. et de Phys. LXXIII. p. 116 u. 158.

3) Dumas und Stas, ibid. p. 158; Pelouze und Millon, Compt. rend. X. p. 255.

sich eine Mischung von Chlorhydraten der Aethylbasen in Lösung. Das Aethylamin ist unter diesen Producten vorherrschend[1]).

Jodammonium bewirkt die Zersetzung des Alkohols schon bei 360°.

§ 772. Alkoholate. Der Alkohol verbindet sich mit mehreren Salzen zu krystallisirbaren, im Allgemeinen wenig beständigen Verbindungen, die durch Wasser fast immer zersetzt werden[2]).

Salpetersaure Magnesia bildet mit Alkohol eine margarinähnliche Masse, welche nach der Formel 3 $C_4 H_6 O_2$, NO_6 Mg zusammengesetzt ist.

Geschmolzenes *Chlorcalcium* löst sich in wasserfreiem Alkohol auf, und wenn man die Lösung in Eis stellt, so erhält man Krystalle von der Formel 2 $C_4 H_6 O_2$, Ca Cl. Bei der trocknen Destillation giebt diese Verbindung nur Kohlenwasserstoffe.

Wenn man in einem verschlossenen Gefässe Alkohol mit Chlorcalcium erhitzt, so wird nach Berthelot (Journ. für prakt. Chemie LVI. S. 465) Aethyloxyd entwickelt; bei 360° giebt er Aether und ölbildendes Gas und zwar, ohne dass das Chlorcalcium verändert wird. Das *Chlorstrontium* wirkt eben so, aber weniger kräftig. *Chlorbaryum*, die *Chlorüre* der *Alkalimetalle*, *Jod-* und *Bromkalium* und *Fluorcalcium* scheinen selbst bei 360° auf Alkohol ohne Einwirkung zu sein.

Eisenchlorid erhitzt sich stark mit Alkohol zusammengebracht und bildet eine breiartige Masse; bei der Destillation der Verbindung geht bei 150° viel Salzsäure, Aethylchlorür gemengt mit Aethyloxyd über, und der Rückstand enthält Eisenoxyd.

Antimonsuperchlorid verhält sich ähnlich.

Wasserfreies Chlorzink löst sich in absolutem Alkohol zu einer krystallisirten Verbindung auf, welche 15 Proc. Alkohol enthält. Diese Verbindung, $C_4 H_6 O_2$, Zn Cl giebt bei der trocknen

---

1) Berthelot, Compt. rend. XXXIV. p. 802; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIII. p. 104; Journ. für prakt. Chem. LVI. p. 466; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 559.

2) Graham, Poggend. Annal. XV. p. 150; XXII. p. 270; Einbrodt, Ann. der Chem. und Pharm. LXV. p. 115; Journ. für prakt. Chem. XLVI. p. 165; LI. p. 207; Chodnew, Ann. der Chemie u. Pharm. LXXI. p. 241; Journ. f. prakt. Chem. XLIX. p. 107; R. Wagner, Journ. für prakt. Chem. LIII. p. 456; Pharm. Centralbl. 1851 p. 742.

Destillation Alkohol, Aethylchlorür, Salzsäure und Zinkoxyd. Ist das Zinkchlorid wasserhaltig, so erhält man bei der Destillation viel Aethyloxyd.

Zinnchlorid[1]) verbindet sich beim Zusammenbringen mit Alkohol; man wendet beide Körper wasserfrei an und stellt sie in ein Frostgemisch. Nachdem die Verbindung vor sich gegangen ist, bringt man die Flüssigkeit über Schwefelsäure und über Kalistückchen. Nach einigen Tagen erhält man die Verbindung in kleinen prismatischen Krystallen, die sich leicht in überschüssigem Alkohol lösen, so dass man sie leicht umkrystallisiren kann. Bei zu langem Aufenthalte im leeren Raume verändern sich diese Krystalle. Diese Krystalle enthalten $C_8 H_{11} O_4 Sn_2 Cl_3 + Aq. = 2 C_4 H_5 Cl, HCl, 2 Sn O_2 + Aq.$ und sind eine Verbindung von Aethylchlorür, Salzsäure und Zinnoxyd.

Die Krystalle destilliren bei 80°, ohne sich zu zersetzen; wenn man aber ein Gemenge von Alkohol mit Zinnchlorid destillirt, so erhält man Salzsäure, Chloräthyl und Aethyloxyd, deren Mengen je nach der Temperatur variiren; der Rückstand enthält Zinnoxyd.

Quecksilberchlorid scheint unter gewissen Umständen auf Alkohol einzuwirken und Mercuräthylchlorür (siehe § 841) zu erzeugen.

Fluorbor, Fluorsilicium und mehrere andere Fluorüre verbinden sich auch mit dem Alkohol zu Flüssigkeiten, welche bei der Destillation Aethyloxyd geben.

Bei allen diesen Reactionen zwischen Alkohol und Chlormetallen, bemerkt man stets gegen das Ende der Destillation, wenn die Temperatur des Gemenges sehr gesteigert ist, die Bildung gasförmiger und flüssiger Kohlenwasserstoffe, in welchen Kohlenstoff und Wasserstoff zu gleichen Atomen vorhanden sind, und deren Zusammensetzung sich folglich von der des Alkohols nur durch die Elemente des Wassers unterscheidet.

Diese mit dem ölbildenden Gase isomeren Kohlenwasserstoffe sind in den Lehrbüchern der Chemie unter dem Namen süsses Weinöl aufgeführt. Ihre chemische Natur ist nicht bekannt.

---

1) Lewy, Compt. rend. XXI. p. 371.

Kuhlmann hat besonders die verschiedenen Phasen der Reaction von Chlormetallen und Alkohol studirt [1]).

§ 773. Alkoholometrie. Der Werth von spirituösen Flüssigkeiten wird durch den Gehalt an absolutem Alkohol bedingt; es genügt zu diesem Zwecke, das specifische Gewicht der Flüssigkeit bei einer bestimmten Temperatur zu bestimmen, da man Tabellen berechnet hat, welche sogleich den Alkoholgehalt nach dem specifischen Gewicht angeben. Dieses Verfahren lässt sich bei einem jeden Gemenge von Alkohol und Wasser anwenden, nicht aber bei Flüssigkeiten wie Wein, Liqueur, Branntwein u. s. w., welche ausser dem Alkohol und Wasser auch noch Zucker etc. enthalten. Weiter unten (§ 777 u. f.) werden wir die Methoden angeben, die man zur Ermittelung des Alkoholgehaltes solcher Flüssigkeiten anwendet.

Ehemals wendete man im Handel das Aräometer von Cartier zur Bestimmung des Alkoholgehaltes von Flüssigkeiten an; dieses Instrument zeigte 0° in reinem Wasser und 44° in absolutem Alkohol. Der Raum zwischen beiden Punkten war in 44 Th. getheilt. Das in Frankreich gesetzlich eingeführte Aräometer ist das von Gay-Lussac, welches unmittelbar die Volumenprocente von absolutem Alkohol in der zu untersuchenden Flüssigkeit angiebt [2]).

Folgende Tabelle giebt die spec. Gewichte an, welche den verschiedenen Graden des Alkoholometers von Gay-Lussac entsprechen; diese Grade geben, wie schon erwähnt, die Volumenprocente an absolutem Alkohol bei 15° an:

1) Kuhlmann, Ann. der Chem. und Pharmac. XXXIII. p. 97 u. 192; siehe auch Masson, Ann. de Chim. et de Phys. LXIX. p. 240; Marchand, Journ. für prakt. Chem. XIII. p. 499.

2) Gay-Lussac, Instruction pour l'usage de l'alcoholomètre centésimal et des tables qui l'accompagnent, Paris 1824.

Alkoholometergrade.	Spec. Gewicht.	Alkoholometergrade.	Spec. Gewicht.	Alkoholometergrade.	Spec. Gewicht.
0	1,000	34	0,962	68	0,896
1	0,999	35	0,960	69	0,893
2	0,997	36	0,959	70	0,891
3	0,996	37	0,957	71	0,888
4	0,994	38	0,956	72	0,886
5	0,993	39	0,954	73	0,884
6	0,992	40	0,953	74	0,881
7	0,990	41	0,951	75	0,879
8	0,989	42	0,949	76	0,876
9	0,988	43	0,948	77	0,874
10	0,987	44	0,946	78	0,871
11	0,986	45	0,945	79	0,868
12	0,984	46	0,943	80	0,865
13	0,983	47	0,941	81	0,863
14	0,982	48	0,940	82	0,860
15	0,981	49	0,938	83	0,857
16	0,980	50	0,936	84	0,854
17	0,979	51	0,934	85	0,851
18	0,978	52	0,932	86	0,848
19	0,977	53	0,930	87	0,845
20	0,976	54	0,928	88	0,842
21	0,975	55	0,926	89	0,838
22	0,974	56	0,924	90	0,835
23	0,973	57	0,922	91	0,832
24	0,972	58	0,920	92	0,829
25	0,971	59	0,918	93	0,826
26	0,970	60	0,915	94	0,822
27	0,969	61	0,913	95	0,818
28	0,968	62	0,911	96	0,814
29	0,967	63	0,909	97	0,810
30	0,966	64	0,906	98	0,805
31	0,965	65	0,904	99	0,800
32	0,964	66	0,902	100	0,795
33	0,963	67	0,899		

Da man häufig noch nach dem früher sehr gebräuchlichen Alkoholometer von Cartier rechnet, so mag die folgende Tafel, welche die den Graden von Cartier entsprechenden Volumenprocente anzeigt, hier eine Stelle finden.

Grade nach Cartier.	Volumprocente.	Grade nach Cartier.	Volumprocente.	Grade nach Cartier.	Volumprocente.
15	31,6	23	61,6	31	80,5
15,5	34,5	23,5	63,0	31,5	81,5
16	37,0	24	64,3	32	82,5
16,5	39,5	24,5	65,5	32,5	83,5
17	41,6	25	66,9	33	84,4
17,5	43,7	25,5	68,1	33,5	85,3
18	45,5	26	69,4	34	86,2
18,5	47,5	26,5	70,6	34,5	87,1
19	49,2	27	71,8	35	87,95
19,5	50,9	27,5	73,0	35,5	88,8
20	52,5	28	74,1	36	89,6
20,5	54,1	28,5	75,2	36,5	90,4
21	55,7	29	76,3	37	91,17
21,5	57,2	29,5	77,4	37,5	92,0
22	58,7	30	78,5	38	92,7
22,5	60,1	30,5	79,5		

§ 774. Den Versuchen von Gay-Lussac über die Alkoholometrie gingen die einiger Deutschen und Engländer voraus, deren Arbeiten erwähnt zu werden verdienen.

Seit dem Jahre 1730 wendete man in England zur Branntweinprobe ein Aräometer an, welches Clarke's Hydrometer genannt wurde. Dieses Instrument war von Messing construirt und mit abnehmbaren Gewichten versehen, um den kleinen Stiel zwischen der oberen und unteren Kugel herabzudrücken, welche Gewichte den Temperaturveränderungen entsprachen. Man hatte festgesetzt, dass Branntwein von 0,916 bei + 60° Fahrenheit (15,5° C.), seine richtige Stärke als Handelswaare hätte, und dies wurde Probespiritus genannt. Man untersuchte dann die Temperatur der Flüssigkeit, hing dann dem Instrument das Gewicht an, welches mit dem beobachteten Thermometergrad bezeichnet war, und senkte dasselbe ein, welches dann im Probespiritus bis zu einem gewissen Hauptzeichen am Stiele sank. Oberhalb und unterhalb dieses Zeichens war der Stiel graduirt, und die Grade darunter wurden Unterprobe (*under proof*), die darüber Oberprobe (*over proof*) genannt, nach welchem nun der Werth des Branntweins bestimmt wurde,

Diese Grade zeigten an, wie viel Wasser der oberen Probe zugelegt, oder wieviel von der unteren abgezogen werden musste, um sie als Probespiritus zu haben.

Dieser Bestimmungsmethode ging indess die erforderliche Genauigkeit ab, und das Parlament beschloss daher eine Revision des Gegenstandes. Sir Charles Blagden unterzog sich in Verbindung mit Gilpin dieser Arbeit, und ihre ersten Versuche wurden 1790 veröffentlicht. Das Resultat der Arbeiten beider Physiker war jedoch nicht fehlerfrei, so dass Gilpin dieselbe Arbeit noch ein zweites Mal und dann noch ein drittes Mal vornahm; die Resultate dieser Untersuchungen wurden von ihm 1794 bekannt gemacht, und sie sind die Basis von Allem, was seitdem in Bezug auf Alkoholometrie geschehen ist [1]). Gilpin bestimmte das specifische Gewicht der Alkoholmischungen, nachdem er abgewogene Mengen von Wasser mit abgewogenen Quantitäten von Alkohol von 0,825 vermischt hatte, bei 60° F. Vierzig solcher Mischungen wurden für jede Temperatur abgewogen, und eine solche Reihe wurde für jeden 5. Grad auf Fahrenheit's Skala von + 30° bis + 100° bestimmt (d. h. von 1,11° bis 37,8° C.), und bestand aus nicht weniger als 600 Wägungsresultaten. Nach Gilpin wurden von Atkin und Syke in England mit den Branntweinproben Verbesserungen getroffen.

Gegen das Ende des verflossenen Jahrhunderts construirte Richter [2]) in Deutschland Branntweinwagen, durch welche man das spec. Gewicht der Flüssigkeit bestimmte, das man sodann mit einer Tabelle verglich, welche angab, wie viel Procente Alkohol die Flüssigkeit dem Gewichte nach enthielt. Da dies aber wieder bei einer allgemeinen Anwendung im Handel und in Bezug auf die Abgaben, wo nach dem Mass bestimmt wurde, eine Rechnung erforderlich machte, so liess die k. preussische Regierung durch Tralles die Principien für eine sichere und minder umständliche Methode aufsuchen [3]). Er legte Gilpin's Resultate seinen Bestimmungen zu Grunde, und verwandelte den procentischen Gehalt dem Gewichte nach in Volumenprocente

1) Blayden und Gilpin, Philos. Transact. 1794.

2) Richter, Ueber die neueren Gegenstände der Chemie Nr. 8, p. 74.

3) Tralles, Gilbert's Annal. XXXVIII. p. 386.

für einen Alkohol, der bei + 60° F. verglichen mit Wasser von derselben Temperatur 0,7946 spec. Gewicht, oder 0,7939 spec. Gewicht hatte, wenn der Alkohol von + 60° mit Wasser in seinem Maximum von Dichtigkeit verglichen wurde.

Tabelle über die Volumprocente Alkohol, welche im Weingeist von verschiedenem Gewichte enthalten sind.

Temperatur: $15^5/_9$° C.

100 Masse der Flüssigkeit enthalten Masse Alkohol.	Specifisches Gewicht bei 15,5° C.	Unterschiede der specifischen Gewichte.	100 Masse der Flüssigkeit enthalten Masse Alkohol.	Specifisches Gewicht bei 15,5° C.	Unterschiede der specifischen Gewichte.
0	0,9991		26	0,9689	11
1	0,9976	15	27	0,9679	10
2	0,9961	15	28	0,9668	11
3	0,9947	14	29	0,9657	11
4	0,9933	14	30	0,9646	11
5	0,9919	14	31	0,9634	12
6	0,9906	13	32	0,9622	12
7	0,9893	13	33	0,9609	13
8	0,9881	12	34	0,9596	13
9	0,9869	12	35	0,9583	13
10	0,9857	12	36	0,9570	13
11	0,9845	12	37	0,9556	14
12	0,9834	11	38	0,9541	15
13	0,9823	11	39	0,9526	15
14	0,9812	11	40	0,9510	16
15	0,9802	10	41	0,9494	16
16	0,9791	11	42	0,9478	16
17	0,9781	10	43	0,9461	17
18	0,9771	10	44	0,9444	17
19	0,9761	10	45	0,9427	17
20	0,9751	10	46	0,9409	18
21	0,9741	10	47	0,9391	18
22	0,9731	10	48	0,9373	18
23	0,9720	11	49	0,9354	19
24	0,9710	10	50	0,9335	19
25	0,9700	10	51	0,9315	20

100 Masse der Flüssigkeit enthalten Masse Alkohol.	Specifisches Gewicht bei 15,5° C.	Unterschiede der specifischen Gewichte.	100 Masse der Flüssigkeit enthalten Masse Alkohol.	Specifisches Gewicht bei 15,5° C.	Unterschiede der specifischen Gewichte.
52	0,9295	20	77	0,8712	27
53	0,9275	20	78	0,8685	27
54	0,9254	21	79	0,8658	27
55	0,9234	20	80	0,8631	27
56	0,9213	21	81	0,8603	28
57	0,9192	21	82	0,8575	28
58	0,9170	22	83	0,8547	28
59	0,9148	22	84	0,8518	29
60	0,9126	22	85	0,8488	30
61	0,9104	22	86	0,8458	30
62	0,9082	22	87	0,8428	30
63	0,9059	23	88	0,8397	31
64	0,9036	23	89	0,8365	32
65	0,9013	23	90	0,8332	33
66	0,8989	24	91	0,8299	33
67	0,8965	24	92	0,8265	34
68	0,8941	24	93	0,8230	35
69	0,8917	24	94	0,8194	36
70	0,8892	25	95	0,8157	37
71	0,8867	25	96	0,8118	39
72	0,8842	25	97	0,8077	41
73	0,8817	25	98	0,8034	43
74	0,8791	26	99	0,7988	46
75	0,8765	26	100	0,7939	49
76	0,8739	26			

Zeigt hiernach ein Weingeist bei $15^5/_9$° C. (12,5 R.) ein specifisches Gewicht von 0,833, so enthalten 100 Volumina (Masse) desselben 90 Volumina (Masse) Alkohol.

Die Alkoholometer nach Tralles sind richtige Volumenprocentalkoholometer und die Volumenprocente werden deshalb auch gewöhnlich Procente oder Grade nach Tralles genannt. Die Alkoholometer nach Richter zeigen keineswegs, wie man früher glaubte, richtige Gewichtsprocente; man darf sich derselben deshalb nicht bei Berechnungen bedienen. Die dritte Columne der Tafel von Tralles enthält die Unterschiede der specifischen Gewichte; sie geben für

den Fall, dass das specifische Gewicht nicht genau in der Tafel vorkommt, den Namen des Bruches, dessen Zähler der Unterschied zwischen dem aufgesuchten specifischen Gewichte und dem in der Tafel stehenden nächst grössern ist. Z. B. ein Weingeist besitzt das specifische Gewicht von 0,8947; sein Procentgehalt liegt also zwischen 67 und 68; die Differenz von der nächst grössern Zahl: 0,8965 ist 18; neben 0,8965 findet sich in der dritten Columne die Zahl 24, der Bruch wird also $^{18}/_{24} = ^{3}/_{4}$ und der Gehalt ist daher $67^{3}/_{4}$ Volumenprocente.

Folgende Tabelle über die Gewichtsmenge des absoluten Alkohols in den Gemischen aus Alkohol und Wasser von verschiedenen specifischen Gewichten ist von Lowitz berechnet worden:

100 Theile.		Specifisches Gewicht.		100 Theile.		Specifisches Gewicht.	
Alkohol.	Wasser.	bei 15° C.	bei 20° C.	Alkohol.	Wasser.	bei 15° C.	bei 20° C.
100	0	0,796	0,791	77	23	0,855	0,851
99	1	0,798	0,794	76	24	0,857	0,853
98	2	0,801	0,797	75	25	0,860	0,856
97	3	0,804	0,800	74	26	0,863	0,859
96	4	0,807	0,803	73	27	0,865	0,861
95	5	0,809	0,805	72	28	0,867	0,863
94	6	0,812	0,808	71	29	0,870	0,866
93	7	0,815	0,811	70	30	0,872	0,868
92	8	0,817	0,813	69	31	0,874	0,870
91	9	0,820	0,816	68	32	0,875	0,872
90	10	0,822	0,818	67	33	0,879	0,875
89	11	0,825	0,821	66	34	0,881	0,877
88	12	0,827	0,823	65	35	0,883	0,880
87	13	0,830	0,826	64	36	0,886	0,882
86	14	0,832	0,828	63	37	0,889	0,885
85	15	0,835	0,831	62	38	0,891	0,887
84	16	0,838	0,834	61	39	0,893	0,889
83	17	0,840	0,836	60	40	0,896	0,892
82	18	0,843	0,839	59	41	0,898	0,894
81	19	0,846	0,842	58	42	0,900	0,896
80	20	0,848	0,844	57	43	0,902	0,899
79	21	0,851	0,847	56	44	0,905	0,901
78	22	0,853	0,849	55	45	0,906	0,903

100 Theile.		Specifisches Gewicht.		100 Theile.		Specifisches Gewicht.	
Alkohol.	Wasser.	bei 15° C.	bei 20° C.	Alkohol.	Wasser.	bei 15° C.	bei 20° C.
54	46	0,908	0,905	26	74	0,965	0,963
53	47	0,910	0,907	25	75	0,967	0,965
52	48	0,912	0,909	24	76	0,968	0,966
51	49	0,915	0,912	23	77	0,970	0,968
50	50	0,917	0,914	22	78	0,972	0,970
49	51	0,920	0,917	21	79	0,973	0,971
48	52	0,922	0,919	20	80	0,974	0,973
47	53	0,924	0,921	19	81	0,975	0,974
46	54	0,926	0,923	18	82	0,977	0,976
45	55	0,928	0,925	17	83	0,978	0,977
44	56	0,930	0,927	16	84	0,979	0,978
43	57	0,933	0,930	15	85	0,981	0,980
42	58	0,935	0,932	14	86	0,982	0,981
41	59	0,937	0,934	13	87	0,984	0,983
40	60	0,939	0,936	12	88	0,986	0,985
39	61	0,941	0,938	11	89	0,987	0,986
38	62	0,943	0,940	10	90	0,988	0,987
37	63	0,945	0,942	9	91	0,989	0,988
36	64	0,947	0,944	8	92	0,990	0,989
35	65	0,949	0,946	7	93	0,991	0,991
34	66	0,951	0,948	6	94	0,992	0,992
33	67	0,953	0,950	5	95		0,994
32	68	0,955	0,952	4	96		0,995
31	69	0,957	0,954	3	97		0,997
30	70	0,958	0,956	2	98		0,998
29	71	0,960	0,957	1	99		0,999
28	72	0,962	0,959	0	100		1,000
27	73	0,963	0,961				

§ 775. Bei Bestimmung des Alkoholgehaltes spirituöser Flüssigkeiten ist es nicht immer leicht, sie gleichförmig durch die ganze Masse zu der für die Tabelle angesetzten Normaltemperatur zu bringen; es ist daher nothwendig, die bei anderen Temperaturen erhaltenen Resultate zu corrigiren. Zu diesem Zweck hat Tralles eine andere Tabelle berechnet, welche die Zahlen angiebt, die man je nach der Temperatur zu der Dichte rechnen, oder davon abziehen muss, um die 15,5° C. oder 60° F. entsprechende Dichte zu erhalten.

In dieser Tabelle ist die Ausdehnung des Glases berücksichtigt worden.

Alkohol in Volumen-proc.	Spec. Gewicht bei + 60° F.	Zahlen, welche zu dem specifischen Gewichte *addirt*, das spec. Gewicht der Flüssigkeit bei der in der Columne angezeigten Temperatur ausdrücken.					
		+ 55° F.	50° F.	45° F.	40° F.	35° F.	30° F.
0	0,9991	4	7	9	9	9	7
5	0,9919	4	7	9	10	10	9
10	0,9857	5	9	12	14	15	15
15	0,9802	6	12	17	21	23	25
20	0,9751	8	16	23	29	35	39
25	0,9700	10	21	31	39	48	56
30	0,9646	13	26	39	51	62	73
35	0,9583	16	31	46	61	75	89
40	0,9510	18	35	52	70	87	103
45	0,9427	19	39	57	76	94	112
50	0,9335	20	40	60	80	99	118
55	0,9234	21	42	63	84	104	124
60	0,9126	22	43	65	86	107	127
65	0,9013	22	45	67	88	109	130
70	0,8892	22	45	68	90	112	133
75	0,8765	23	46	68	91	113	135
80	0,8631	23	47	70	92	115	137
85	0,8488	23	47	70	93	116	139
90	0,8332	24	48	71	94	117	140

Alkohol in Volumenproc.	Spec. Gewicht bei 60° F.	Zahlen, welche von dem specifischen Gewicht *subtrahirt*, das spec. Gewicht der Flüssigkeit bei dem von der Columne angezeigten Thermometergrade angeben.							
		65° F.	70° F.	75° F.	80° F.	85° F.	90° F.	95° F.	100° F.
0	0,9991	5	11	17	24	32	40	50	60
5	0,9919	5	11	18	25	33	42	51	62
10	0,9857	6	13	20	29	37	47	57	68
15	0,9802	7	15	25	34	44	55	67	79
20	0,9751	9	19	30	41	53	66	79	93
25	0,9700	11	24	36	50	63	78	93	109
30	0,9646	14	28	43	59	75	91	108	125

Alkohol in Volumenproc.	Spec. Gewicht bei 60° F.	Zahlen, welche von dem specifischen Gewicht *subtrahirt*, das spec. Gewicht der Flüssigkeit bei dem von der Columne angezeigten Thermometergrade angeben.							
		65° F.	70° F.	75° F.	80° F.	85° F.	90° F.	95° F.	100° F.
35	0,9583	17	33	50	68	86	104	122	141
40	0,9510	18	37	56	75	94	114	134	154
45	0,9427	20	40	60	80	101	122	143	164
50	0,9335	21	42	63	84	106	128	150	173
55	0,9234	22	43	65	87	109	132	155	178
60	0,9126	22	44	67	90	113	136	159	183
65	0,9013	22	45	68	92	115	138	162	187
70	0,8892	23	46	69	93	117	141	165	190
75	0,8765	23	46	70	94	119	143	167	192
80	0,8631	23	47	71	96	120	144	169	194
85	0,8488	24	48	72	96	121	145	170	195
90	0,8332	24	48	72	97	121	146	171	196

Folgende Tabelle von Tralles ist bequemer für die Praxis als die vorhergehende. Sie zeigt das ungleiche specifische Gewicht des Branntweins bei ungleichen Wärmegraden, wie sich das unmittelbare Resultat beim Wägen vermittelst eines Körpers von Glas zeigt.

Alkohol-procente.	Temperatur.											
	30° F.	35° F.	40° F.	45° F.	50° F.	55° F.	60° F.	65° F.	70° F.	75° F.	80° F.	85° F.
0	0,9994	0,9997	0,9997	0,9998	0,9994	0,9994	0,9991	0,9987	0,9981	0,9976	0,9970	0,9962
5	0,9924	0,9926	0,9926	0,9926	0,9922	0,9922	0,9919	0,9915	0,9909	9,9903	0,9897	0,9889
10	0,9868	0,9868	0,9868	0,9867	0,9861	0,9861	0,9857	0,9852	0,9845	0,9839	0,9831	0,9823
15	0,9823	0,9822	0,9820	0,9817	0,9807	0,9807	0,9802	0,9796	0,9788	0,9779	0,9771	0,9761
20	0,9786	0,9782	0,9777	0,9772	0,9759	0,9759	4,9751	0,9743	0,9733	0,9723	0,9713	0,9701
25	0,9752	0,9745	0,9737	0,9729	0,9709	0,9709	0,9700	0,9690	0,9678	0,9666	0,9653	0,9640
30	0,9715	0,9705	0,9694	0,9683	0,9658	0,9658	6,9646	0,9633	0,9619	0,9605	0,9590	0,9574
35	0,9668	0,9655	0,9641	9,9627	0,9598	0,9598	0,9583	0,9567	0,9551	0,9535	0,9518	0,9500
40	0,9609	0,9594	0,9577	0,9560	0,9527	0,9527	0.9510	0,9493	0,9474	0,9456	0,9438	0,9419
45	0,9535	0,9518	0,9500	0,9482	0,9445	0,9445	0,9427	0,9408	0 9388	0,9369	0,9350	0,9329
50	0,9449	0,9431	0,9413	0,9393	0,9354	0,9354	0,9335	0,9315	0,9294	0,9274	0,9253	0,9232
55	0,9354	0,9335	0,9316	0,9295	0,9254	0,9254	0,9234	0,9213	0,9192	0,9171	0,9050	0,9128
60	0,9249	0,9230	0,9210	0,9189	0,9147	0,9147	0,9126	0,9105	0,9083	0,9061	0,9039	0,9016
65	0,9140	0,9120	0,9099	0,9078	0,9034	0,9034	0,9013	0,8992	0,8969	0,8947	0,8924	0,8901
70	0,9021	0,9001	0,8980	0,8958	0,8913	0,8913	0,8892	0,8870	0,8847	0,8825	0,8801	0,8778
75	0,8896	0,8875	0,8854	0,8832	0,8787	0,8787	0,8765	0,8743	0,8720	0,8697	0,8673	0,8649
80	0,8764	0,8743	0,8721	0,8699	0,8653	0,8653	0,8631	0,8609	0,8585	0,8562	0,8538	0,8514
85	0,8623	0,8601	0,8579	0,8556	0,8510	0,8510	0,8488	0,8465	0,8441	0,8418	0,8394	0,8370
90	0,8469	0,8446	0,8423	0,8401	0,8355	0,8355	0,8332	0,8309	0,8285	0,8262	0,8238	0,8214

Beim Gebrauche dieser Tabelle können zwei leicht auszuführende Rechnungen vorkommen. Es kann z. B. sein, dass zwar die beobachtete Temperatur, nicht aber das specifische Gewicht, genau mit einer der in der Tabelle angegebenen übereinstimmt; man muss in diesem Falle den Alkoholgehalt berechnen, welcher dem beobachteten specifischen Gewichte entspricht. Ein Beispiel wird das eben Angeführte erläutern. Angenommen, man habe die Temperatur des Branntweins zu + 50° F. (10° C.) und das spec. Gewicht zu 0,890 gefunden. Suchen wir seine Stelle in der Tabelle unter der Temperatur + 50° F., so finden wir den Alkoholgehalt des Branntweins höher als 65, aber geringer als 70. Wir ziehen dann das beobachtete spec. Gewicht von der nächsten grösseren Zahl in der Tabelle, d. h. der, welche 65 Proc. entspricht, ab. Diese Zahl ist 0,9056, welche, wenn 0,8980 abgezogen wird, 0,0076 giebt. Wir nehmen dann den Unterschied im specifischen Gewichte zwischen Alkohol von 65—70 Proc., welches = 120 ist, denn

$$\begin{array}{r} 0{,}9056 \\ \text{minus } \underline{0{,}8936} \\ 0{,}0120 \end{array}$$

Da diese 120 aber 5 Proc. anzeigen, so fragt es sich, wie viel bedeuten dann 76?

$$\frac{0{,}012 : 5 = 0{,}0076 : x}{x = 3{,}89.}$$

Diese Zahl 3,89 zu 65 addirt, giebt 68,89, d. h. der Alkoholgehalt, welcher der beobachteten Dichte 0,8980 entspricht.

Wenn die beobachtete Temperatur nicht in den Tabellen angegeben ist, so verfährt man auf folgende Weise. Angenommen, man habe 0,9360 spec. Gewicht und + 78° F. (25° C.) gefunden. Da diese Temperatur zwischen 75° und 80° F. (23,9 und 26,7° C.) liegt, so sieht man sogleich, dass das gefundene spec. Gewicht einem Gehalte von 40—45 Proc. entspricht. Um diesen Gehalt genau zu erfahren, nimmt man zuerst die Differenz zwischen den beiden spec. Gewichten, welche 40 Proc. entsprechen, bei den Temperaturen + 75° F. und + 80° F. Diese Differenz = 0,0018, denn

$$\begin{array}{r} 0{,}9456 \\ \text{minus } \underline{0{,}9438} \\ 0{,}0018 \end{array}$$

Diese Differenz zeigt an, dass das spec. Gewicht durch eine um 5° F. (= 2,8° C.) erhöhte Temperatur um 0,0018 vermindert wird; aber 78° F. ist 3° mehr als 75°, daher

$$5 : 18 = 3 = x$$
$$x = 10,8.$$

Werden diese 10,8 von der Zahl abgezogen, welche das spec. Gewicht von Alkohol von 40 Proc. bei 75° anzeigt, so erhält man das spec. Gewicht von Alkohol von 40 Proc. bei 78°. Diese Zahlen sind hier 0,9456 — 10,8 = 0,94452. Auf dieselbe Weise findet man, dass Alkohol von 45 Proc. bei 78° ein spec. Gewicht von 0,93576 hat, denn 0,9369—0,9350 = 19, und 5 : 19 = 3 : 11,4.

Nachdem also gefunden worden ist, dass Alkohol von 40 Proc. bei 78° 0,9445 spec. Gewicht hat, und Alkohol von 45 Proc. ein spec. Gewicht von 0,9358, so hat man dieselbe Rechnung wie im ersten Beispiele, nämlich das beobachtete spec. Gewicht von der grösseren Zahl, die 40 Proc. anzeigt, zu subtrahiren, was 0,9455— 0,9360 = 85 giebt, und das spec. Gewicht für 45 Proc. von der für 40 Proc.; nämlich 0,9445 — 0,9358 = 87, aber wie 87 : 5 = 85 : 4,9, welche also zu 40 addirt, einen Gehalt von 44,9 Proc. Alkohol anzeigen.

§ 776. Die vorstehenden Tabellen dienen zur Beantwortung der Frage: Wieviel Vol. Proc. Alkohol enthält ein Spiritus, dessen Temperatur + 60° F. (15,5° C.) ist?

Hat aber der Spiritus z. B. + 80° beim Messen und bei der Probe, so wird das Resultat der Probe nicht Alkohol in Procenten von dem Volumen, welches er dann hat, sondern von dem, welches er beim Abkühlen bis auf + 60° annimmt. Da es nicht möglich ist, den Spiritus für das Messen zu erwärmen oder abzukühlen, so muss sein Volumen für die Normaltemperatur aus dem berechnet werden können, welches man durch Messen bei einer anderen Temperatur für ihn findet. Diese Berechnungen finden sich in der folgenden Tabelle, welche den wirklichen Gehalt von Alkohol bei + 60° F. (15,5° C.) gemessen, in Procenten von dem Volumen anzeigt, welches die Flüssigkeit bei dem Thermometergrad einnimmt, bei welchem die Probe gemacht wird.

Alkohol-gehalt. Proc.	Temperatur,											
	30° F.	35° F.	40° F.	45° F.	50° F.	55° F.	60° F.	65° F.	70° F.	75° F.	80° F.	85° F.
0	0,9994	0,9997	0,9997	0,9998	0,9997	0,9994	0,9991	0,9987	0,9981	0,9976	0,9970	0,9962
5	0,9924	0,9926	0,9926	0,9926	0,9925	0,9922	0,9919	0,9915	0,9909	0,9903	0,9897	0,9889
10	0,9868	0,9869	0,9868	0,9867	0,9865	0,9861	0,9857	0,9852	0,9845	0,9839	0,9831	0,9823
15	0,9823	0,9822	0,9820	0,9817	0,9813	0,9807	0,9802	0,9796	0,9788	0,9779	0,9771	0,9761
20	0,9786	0,9782	0,9777	0,9772	0,9766	0,9759	0,9751	0,9743	0,9733	0,9722	0,9711	0,9700
25	0,9753	0,9746	0,9738	0,9729	0,9720	0,9709	0,9700	0,9690	0,9678	0,9665	0,9652	0,9638
30	0,9717	0,9707	0,9695	0,9684	0,9672	0,9659	0,9646	0,9632	0,9618	0,9593	0,9588	0,9572
35	0,9671	0,9658	0,9644	0,9629	0,9614	0,9599	0,9583	0,9566	0,9549	0,9532	0,9514	0,9495
40	0,9615	0,9598	0,9581	0,9563	0,9546	0,9528	0,9510	0,9491	0,9472	0,9452	0,9433	0,9412
45	0,9544	0,9525	0,9506	0,9486	0,9467	0,9447	9,9427	0,9406	0,9385	0,9364	0,9342	0,9320
50	0,9460	0,9440	0,9420	0,9399	0,9378	0,9356	0,9335	0,9313	0,9290	0,9267	0,9244	0,9221
55	0,9368	0,9347	0,9325	0,9302	0,9279	0,9256	0,9234	0,9211	0,9187	0,9163	0,9139	0,9114
60	0,9267	0,9245	0,9222	0,9198	0,9174	0,9150	0,9126	0,9102	0,9076	0,9051	0,9026	0,9000
65	0,9162	0,9138	0,9113	0,9088	0,9063	0,9038	0,9013	0,8988	0,8962	0,8946	0,8909	0,8882
70	0,9046	0,9021	0,8996	0,8970	0,8944	0,8917	0,8892	0,8866	0,8839	0,8812	0,8784	0,8756
75	0,8925	0,8899	0,8873	0,8847	0,8820	0,8792	0,8765	0,8738	0,8710	0,8681	0,8652	0,8622
80	0,8798	0,8771	0,8744	0,8716	0,8688	0,8659	4,8631	0,8602	0,8573	0,8544	0,8514	0,8483
85	0,8663	0,8635	0,8606	0,8577	0,8547	0,8517	0,8488	0,8458	0,8427	0,8396	0,8365	0,8333
90	0,8517	0,8486	0,8455	0,8525	0,8395	0,8363	0,8332	0,8300	0,8268	0,8236	0,8204	0,8171

§ 777. Wenn der Weingeistgehalt des Weines oder einer anderen spirituösen Flüssigkeit ermittelt werden soll, so destillirt man einen Theil der Flüssigkeit, notirt das Volumen des so erhaltenen schwachen Weingeistes, und bestimmt den Alkoholgehalt vermittelst eines Aräometers. Descroizilles hat für diesen Zweck einen kleinen Destillirapparat ersonnen, dessen Construction von Gay-Lussac und neuerdings von Dunal verbessert worden ist.

Das ältere Verfahren, welches von Tabarié[1]) schon im Jahre 1830 angewendet worden ist, um den Alkoholgehalt von Wein und ähnlichen Flüssigkeiten zu bestimmen, gründet sich auf Folgendes: Nachdem man das spec. Gew. einer spirituösen Flüssigkeit, die keine Kohlensäure enthalten darf, bestimmt hat, lässt man sie bis zur Verflüchtigung alles Alkohols sieden, bringt sie dann durch Zusatz von Wasser auf ihr ursprüngliches Volumen und bestimmt dann von Neuem ihr specif. Gewicht; aus dem Unterschiede sieht man, wie viel man von der Zahl 1,000 abziehen muss, um das spec. Gewicht einer Flüssigkeit von gleicher Stärke zu haben, die aber nur aus Alkohol und reinem Wasser bestände, in welchem Falle die darin enthaltene Quantität von Alkohol leicht aus dem spec. Gewichte, mit Hülfe der vorstehenden Tabellen zu finden ist.

§ 778. Brossard-Vidal und Conaty[2]) haben den Vorschlag gemacht, den Alkoholgehalt einer spirituösen Flüssigkeit aus der Siedetemperatur im Augenblick, in welchem die Flüssigkeit zu sieden beginnt, zu bestimmen. Da das Wasser bei 760 Millimetern Druck bei 100°, der absolute Alkohol dagegen bei 78,4° siedet, so ist es einleuchtend, dass ein Gemisch von Alkohol und Wasser bei einer zwischen diesen beiden Punkten liegenden Temperatur sieden wird, welcher Siedepunkt 100° um so näher liegen wird, je mehr das Gemisch Wasser enthält. Es ist also hinreichend, eine Tabelle zu construiren, welche die Siedetemperaturen, die den verschiedenen Gemischen entsprechen, anzeigt.

Bei dem Instrumente von Brossard-Vidal und Conaty taucht in die zu untersuchende Flüssigkeit ein Thermometer von grossen Dimensionen, in dessen Röhre das Quecksilber einen Schwimmer trägt,

---

1) Tabarié, Ann. de Chim. et de Phys. XLV. p. 222.

2) Bericht von Despretz an die Akademie: Compt. rend. XXVII. p. 374.

welcher mit einer über eine Rolle geschlungenen und durch ein leichteres Gegengewicht gespannt gehaltenen Schnur versehen ist; an der Rolle ist ein Zeiger, und je nach dem verschiedenen Stand des Quecksilbers in der Thermometerröhre zeigt dieser auf einen anderen Punkt einer empirisch graduirten Skala (wie bei Hooke's Radbarometer).

Ein anderes Instrument, den Alkoholgehalt geistiger Flüssigkeiten zu bestimmen, ist das Ebullioskop von Conaty; es ist ein gewöhnliches Thermometer, dessen Skala aber unmittelbar den Alkoholgehalt einer Mischung angiebt, in welche während des Siedens das Instrument taucht; die Skala ist ausserdem beweglich, um je nach dem verschiedenen Barometerstand gestellt werden zu können und eine weitere Correction überflüssig zu machen.

Das von J. J. Pohl[1]) vorgeschlagene Verfahren zur Bestimmung des Alkoholgehaltes von Wein, Bier, Branntwein etc. gründet sich, wie die vorstehend angegebenen Verfahren, auf den Siedepunkt alkoholhaltiger Flüssigkeiten, unter der Voraussetzung, dass derselbe durch nicht zu grosse Mengen fremdartiger Substanzen, welche darin gelöst sind, nur in sehr geringem Grade verändert werde, so dass die Aenderung in der Temperatur des Siedepunktes nur als Function des Alkoholgehaltes betrachtet werden könne. Der Apparat besteht einfach aus einem mit Mantel umgebenen Kochgefässe von dünnem Metall und einem Thermometer, auf dessen Skala die Gewichtsprocente Alkohol nebst den ihnen entsprechenden spec. Gewichten abgelesen werden können; am Thermometer ist gleichzeitig der Deckel des Gefässes befestigt.

§ 779. Silbermann's[2]) Verfahren gründet sich auf die eigenthümlichen Ausdehnungen der Flüssigkeiten. Bekanntlich dehnt sich z. B. der Weingeist zwischen 0 und 100° dreimal so stark aus als Wasser. Die Ausdehnung ist beim Weingeist auch noch zwischen 25—50° grösser als beim Wasser; die Ausdehnung eines Gemisches von Alkohol und Wasser ist augenscheinlich um so grösser, je mehr dasselbe Alkohol enthält. In der Flüssigkeit gelöste oder darin sus-

---

1) Pohl (1850), Denkschrift d. mathem. naturwissenschaftl. Classe d. Wien. Akad. Bd. II. u. VIII. p. 165.

2) Silbermann, Compt. rend. XXVII. p. 418.

pendirte Salze oder vegetabilische Substanzen sind auf die Resultate ohne merklichen Einfluss.

Der Apparat Silbermann's — Dilatometer genannt — hat folgende Einrichtung: Auf einer Metallplatte befindet sich ein Quecksilberthermometer, welches nur zwei Striche führt, den einen z. B. bei seinem 25., den anderen bei seinem 50. Wärmegrade. Daneben ist das Dilatometer befestigt. Dieses besteht in einem unten und oben offenen, unten ausgezogenen, oben in ein weites angelöthetes Glasrohr ausmündenden Metallrohre und bildet eine wahre Pipette. Unterhalb des ersten Striches kann man das Rohr, um seine Länge zu vermindern, aufblasen. Die untere Oeffnung der Pipette wird durch eine kleine Korkscheibe, welche auf dem einen Ende einer Feder, die mit ihrem anderen Ende auf der Platte befestigt ist, aufsitzt, und durch die Feder angedrückt wird, geschlossen. Um dieses Ende öffnen zu können, wenn Flüssigkeit in diese Pipette gebracht werden soll, läuft ein Metallstab der Platte entlang, unten durch einen Ring, oben neben dem weiten Ende der Pipette mit einer Schraube durch eine Schraubenmutter, so dass, wenn man den Stab oben um seine Achse dreht, das untere Ende auf das freie Ende der Feder trifft, und die Korkscheibe von der Ausmündung der Pipette zurückbewegt. Dreht man im entgegengesetzten Sinne, so geht die Feder zurück, und schliesst die Pipette wieder. Da Flüssigkeiten oft Gase oder Luft enthalten, so müssen sie davon im leeren Raume befreit werden.

Silbermann nimmt 25° C. als die Normaltemperatur bei diesen Versuchen, da man sich jederzeit ein Wasserbad von dieser Temperatur herrichten kann; in dieses Wasserbad taucht man nun die Pipette, die mit Wasser so weit gefüllt ist, dass die Flüssigkeit bei 25° bis zu einem gewissen Theilstriche steht. In einem zweiten Wasserbade nun auf 50° erwärmt, steigt das Wasser durch Ausdehnung; der Punkt, bis zu welchem es steigt, wird genau bezeichnet. Man füllt nun die Pipette bis zu dem ersten Theilstriche mit reinem Alkohol von 25° C., erwärmt ebenfalls bis 50°, und bemerkt die Ausdehnung. Versucht man wässrigen Weingeist von 1 Proc.— 99 Proc. Weingeistgehalt, und bestimmt seine Ausdehnung von 25—50°, so wird man den Abstand zwischen den Ausdehnungspunkten des Wassers und des Alkohols in 100 Theile oder Grade ge-

theilt haben. Füllt man nun die Pipette bis zu dem bestimmten Punkte mit dem zu untersuchenden Weingeist bis 25°, und erwärmt dann auf 50°, so giebt der Grad der Ausdehnung unmittelbar den Weingeistgehalt, der sich sogleich ablesen lässt.

§ 780. Gegohrne Flüssigkeiten: Wein, Bier, Branntwein, Cider u. s. w.

Der Wein ist der gegohrne Saft der Weintrauben. Die reifen Trauben werden zerquetscht, in offene Kufen von Holz oder Stein gebracht, die theils mit einem Deckel bedeckt, theils offen gelassen werden und in einem Keller stehen, worin der Traubensaft einer Temperatur von 20—25° ausgesetzt ist. Nach einigen Tagen giebt sich der Anfang der Gährung durch Erwärmen und Aufsteigen der Masse zu erkennen. Wenn die Gährung schwächer wird, wird sie von Neuem durch Umrühren der Masse verstärkt. Die Gährung tritt hierauf wieder ein, und wenn auch diese beendigt ist, klärt sich der Wein und wird auf Fässer gezogen.

In den Fässern gährt der Wein noch weiter fort, anfangs unter Absetzung von Hefe, die sich aber zum grössten Theile zu Boden setzt, wo sie vom Weinstein (saures weinsaures Kali) befestigt wird, welcher sich zugleich in dem Grade absetzt, als sich mehr Alkohol im Wein bildet, wodurch das Vermögen der Flüssigkeit, den Weinstein aufgelöst zu erhalten, sich vermindert. Diese abgesetzte Masse wird Hefe genannt; sie enthält die eigentliche Hefe, den durch weinsauren Kalk verunreinigten Weinstein, Extractabsatz und fremde Körper, wie Schalen, Stengel etc., die beim Abziehen der gegohrnen Flüssigkeit auf Fässer mitgefolgt sind. Um den Wein zu klären, versetzt man ihn mit Hausenblase, Eiweiss oder Leim, welche Substanzen sich mit den trüben Beimengungen zu Boden setzen. Bei rothen Weinen benutzt man zum Klären Eiweiss, Rindsblut oder Gelatina; diese Substanzen verbinden sich mit einem Theil der in dem Wein enthaltenen Gerbsäure zu einem unlöslichen, flockigen Körper, der die suspendirten Theile einhüllt und aus der Flüssigkeit entfernt. Bei weissen Weinen wendet man zum Klären Hausenblase an.

Die rothen Weine verdanken ihre Farbe der Schale der Trauben. Damit der Farbstoff sich auflöse, lässt man den Traubensaft mit den

blauen H... und Kämmen gähren und presst ihn erst nach der Gährung aus [1]).

Die Weine werden mussirend, wenn man den Most, bevor er seine Gährung beendigt hat, auf Flaschen füllt. Die bei der Nachgährung sich erzeugende Kohlensäure löst sich in der Flüssigkeit auf, und häuft sich in Folge des Druckes, welchem das Gas ausgesetzt ist, in der Flüssigkeit an.

Die Hauptbestandtheile des Weines sind Wasser, Alkohol, Gummi- und Extractivstoffe, stickstoffhaltige eiweissähnliche Körper, zweifach weinsaures Kali, Mineralsalze (Chlormetalle, schwefelsaure und phosphorsaure Salze der Basen Natron, Kali, Kalk etc.). Kleine Quantitäten flüchtiger Stoffe, die den Aethern oder ätherischen Oelen gleichen, ertheilen den Weinen ihren charakteristischen Geruch. Eine Aetherart, der Pelargonsäureäther (§ 1181), scheint die Substanz zu sein, welche dem Wein nicht die Blume, sondern den eigenthümlichen Weingeruch ertheilt.

Der Alkoholgehalt des Weins ist sehr verschieden, theils nach den verschiedenen Ländern und Klimaten, theils für dasselbe Land nach dem verschiedenen Boden, verschiedenen Sommern und verschiedener Behandlung der Trauben. Der Wein eines heissen Klima ist gewöhnlich alkoholreicher als der Wein des Nordens; der Wein ein und desselben Landes hat ferner nicht in jedem Jahrgang denselben Alkoholgehalt. 100 Mass Wein enthalten nach Brande [2]) an absolutem Alkohol:

Portwein	19,82—24,95
Madeira	18,0 —22,61
Constantia	18,29
Lacrymae Christi	18,24
Xeres (Sherry)	17—18,37
Lissabon	17,45
Rother Madeira	17,04
Cap Madeira	16,77

1) Nach Batillot (Dingler's polyt. Journ. CX. p. 261) sind in den rothen Weinen zwei Farbstoffe, der Rosit und der Purprit. Der Rosit ist rosenfarbig und vorwiegend in dem Bodensatz der Fässer nach dem ersten Abstechen enthalten. Der Bodensatz alter Weine besteht fast ganz aus Purprit; letzterer ist von schwärzlich rother Farbe und herbem Geschmack.

2) Brande, Ann. de Chim. et de Phys. VII. p. 76.

Cap Muncat	17,00
Calcavello	16,76
Weisser Hermitage	16,14
Malaga	15,98
Roussillon	15,96
Syracusa	14,15
Rother Bordeaux	12—15,11
Tinto	12,32
Burgunder	11—12,32
Graves	11,84
Weisser Champagner	11,84
Frontignan	11,84
Cote rotie	11,36
Rheinwein	8—13,31
Rother Champagner	10,65
Tokayer	10,46

Bence-Jones [1]) giebt folgende Tabelle:

Portwein	20,7—23,2	Proc. dem Volumen nach.
Xeres (Sherry)	15,4—24,7	- - - -
Madeira	19,0—19,7	- - - -
Marsala	19,9—21,1	- - - -
Claret	9,1—11,1	- - - -
Burgunder	10,1—13,2	- - - -
Rheinwein	9,5—13,0	- - - -
Moselwein	8,7— 9,4	- - - -

§ 781. Der Branntwein wird seltner durch Destillation weingeisthaltiger Flüssigkeiten wie Wein und Obstwein, als vielmehr mit Hülfe von Kartoffeln, Getreide, Melasse, sowie überhaupt von Abgängen aus den Zuckerraffinerien dargestellt. Die Branntweinbrennerei zerfällt in die Darstellung der weingeistigen Flüssigkeit und in die Abscheidung des Weingeistes durch Destillation. Bezüglich der Details der Branntweinbrennerei verweisen wir auf die Lehrbücher der technischen Chemie.

---

1) Bence-Jones (1854), Chemic. Gaz. 1854. Jan. Nr. 270 p. 37; Journ. f. prakt. Chem. LXI. p. 241. Siehe ferner Christison, Annal. der Chem. und Pharm. XXXVII. p. 125; Kersting, ibid. LXX. p. 250; Pharmac. Centralbl. 1849. p. 628.

Der hauptsächlich in Frankreich durch Destillation von Wein erhaltene Branntwein wird Cognac, Franzbranntwein oder Sprit genannt. Derselbe enthält kleine Mengen von Gerbsäure, die er aus den eichenen Fässern, in denen er versandt wird, aufgenommen hat. Branntwein, der aus der bei der Bereitung des Zuckers erhaltenen Melasse gewonnen wird, indem man dieselbe nach der Verdünnung mit Wasser gähren lässt und abdestillirt, heisst Taffia oder Rataffia. Eine stärkere Art von Branntwein ist der Rum, der von den bei der Zuckerraffinerie erhaltenen Syrupen gewonnen wird. Der Arak wird aus dem Zuckersafte der Blüthenkolben der Cocospalme und Dattelpalme mit Zusatz von Zucker, Reis und Palmbaumrinde dargestellt. Unter demselben Namen begreift man auch den Branntwein, der aus gemalztem und in Gährung versetztem Reis gewonnen wird. Aus reifen Zwetschen, die mit Wasser zerrührt und in Gährung versetzt werden, bereitet man in Ungarn eine Art Branntwein, Slivovitza genannt. Auf ähnliche Weise stellt man aus mit den Kernen zerstossenen Kirschen in der Schweiz und auf dem Schwarzwald das Kirschwasser dar. Wenn es darauf ankommt, den Geschmack des Branntweins als Getränk angenehmer zu machen, so destillirt man ihn nochmals über Substanzen, welche flüchtige Oele enthalten; so entsteht z. B. durch Destillation des Branntweins über zerstossene Wachholderbeeren der Genièvre oder Gin. Wird in dem aromatisirten Branntwein Zucker aufgelöst, so entsteht der Liqueur oder Rosoglio.

Nach Brande enthalten 100 Mass folgender Branntweinsorten Alkohol von 92 Proc.:

Cognac	53,39
Rum	53,68
Genièvre	51,60
Whisky (schottischer Roggenbranntwein)	54,32.

Nach Bence-Jones beträgt der Alkoholgehalt in Volumenprocenten:

Gewöhnlicher Branntwein	50,4—53,8
Rum	72,0—77,1
Genièvre	49,5
Whisky	59,3.

§ 782. Das Bier ist eine unvollständig vergohrene und noch gährende weingeistige Flüssigkeit, welche aus stärkmehlhaltigen Sub-

stanzen, meist aus Gerste und Weizen, und Hopfen durch geistige Gährung, aber ohne Destillation gewonnen worden ist. Eine vorbereitende Operation der Bierbrauerei ist die Ueberführung des Getreides in Malz. Das ungekeimte Getreide besitzt nämlich nur in sehr schwachem Grade die Eigenschaft, seinen Stärkegehalt in Zucker zu verwandeln; diese Fähigkeit wird aber durch das Keimen sehr entwickelt, und sie ist es, welche das Malz wesentlich von der ungekeimten Frucht unterscheidet. Die Gewinnung des Malzes zerfällt in das Einweichen, wodurch die Gerste die nöthige Feuchtigkeit einsaugt, in das Keimen oder Wachsen, und endlich in das Trocknen oder Darren.

In dem keimenden Korn wird die Stärke nicht auf einmal in Zucker verwandelt, sondern nur nach und nach und in gleichem Schritte mit der Entwickelung und dem Nahrungsbedürfniss des jungen Pflänzchens. Man gönnt dem Keime keine weitere Entwickelung, als gerade bis zu dem Punkte, wo die zuckerbildende Kraft des Korns in dem gehörigen Grade entfaltet ist, das ist kurze Zeit nach der beginnenden Entwickelung des Blattfederchens. Sodann trocknet oder darrt man das gekeimte Getreide, denn mit der Tödtung des Keims erlischt die zuckerbildende Kraft nicht.

Payen und Persoz[1]) wollen in dem Gerstenmalzauszuge einen besonderen Stoff, die Diastase, als den Träger der zuckerbildenden Eigenschaft erkannt und isolirt haben. Die von ihnen niedergelegten Thatsachen beweisen jedoch lediglich, dass die zuckerbildende Kraft nicht nur auf den Malzauszug, sondern auch auf den Niederschlag übergeht, welchen man aus diesem Auszuge nach der Entfernung des Eiweisses mit Weingeist erhält. Es ist in hohem Grade wahrscheinlich, dass die zuckerbildende Eigenschaft nicht sowohl einem neugebildeten Stoff, als vielmehr einem blossen Zustand der Veränderung des Klebers zuzuschreiben ist. Nichtsdestoweniger hat man dem Namen Diastase in Wissenschaft und Literatur das Bürgerrecht gewährt. Sie ist somit, wie Knapp sich ausdrückt, nur eine Art Symbol und unter diejenigen Begriffe zu verweisen, welche, wie manche Werthpapiere, als Anweisung auf eine, in der Zukunft zu erhebende Thatsache, schon in der Gegenwart circuliren.

---

1) Payen und Persoz, Ann. de Chim. et de Phys. LIII. p. 73; LVI. p. 337; Poggend. Annal. XXXII. p. 174; Journ. f. prakt. Chem. IV. p. 288.

Das nun folgende Einmaischen des Malzes hat zum Zweck, den in dem Malz enthaltenen Zucker und das Dextrin aufzulösen, und aus dem noch vorhandenen unveränderten Stärkmehl Zucker und Dextrin zu bilden, den Kleber abzuscheiden, so dass das Albumin coagulire und die Würze klar werde, was ausserdem nicht möglich wäre. Ehe man das Malz einteigt, wird es geschroten. Die Malzinfusion (die Würze) enthält Krümelzucker, Dextrin, Kleber, zuweilen etwas unverändertes Stärkmehl, extractive Substanzen und unorganische Salze. In Folge des Vorhandenseins einer kleinen Menge von Milchsäure und Phosphorsäure ist die Reaction der Würze stets sauer. Das Kochen der Würze, zu welcher Hopfen gesetzt worden ist, bezweckt, den Hopfen auszuziehen, die in der Würze befindlichen eiweissähnlichen Körper zu coaguliren und dadurch die Würze zu klären.

Nachdem die gehopfte Würze von dem Hopfen durch Durchseihen getrennt und sodann abgekühlt worden ist, versetzt man sie mit Hefe und bringt sie in einem passenden Lokale bei geeigneter Temperatur zur Gährung. Wenn die stürmische Gährung beendigt ist, sind in dem Bier immer noch Hefentheile enthalten, die eine unmerkliche Gährung, die Nachgährung veranlassen, welche die wesentlichste Bedingung guten Bieres ist. Sie liefert den auf Fässern lagernden Bieren die zu ihrer Brauchbarkeit unumgängliche Kohlensäure. Nur so lange die Nachgährung dauert, ist das Bier trinkbar; so wie sie beendigt ist, verliert das Bier allmälig die Kohlensäure und wird schaal.

Das Bier enthält ausser Wasser Alkohol, freie Kohlensäure, etwas Krümelzucker, Dextrin, unorganische Salze (namentlich phosphorsaure Salze) und Hopfenbestandtheile. Es ist Herkommen, den Gehalt eines Bieres an Weingeist, Extract und Kohlensäure als Massstab für die Güte desselben zu betrachten. Die nicht flüchtigen Bestandtheile des Bieres nennt man allgemein Extract.

Folgende Biere enthalten in 100 Gewichtstheilen an Wasser und Alkohol nachstehende Mengen (der Kohlensäuregehalt beträgt durchschnittlich 0,16—0,22 Proc.).

a) *Bayerische Sommerbiere* von

	Alkohol.	Extract.
Zeltner in Nürnberg	3,10	4,22
Augustinerbräu München	4,41	6,02

Hackerbräu	München	4,01	6,21
Wagnerbräu	-	4,41	6,12
Pschorr	-	3,28	6,12
Spatenbräu	-	4,18	5,82
Hallerbräu	-	3,68	5,60
Maderbräu	-	3,73	6,22
Leistbräu	-	4,38	6,52
Stubenvoll	-	4,03	6,83
Hofbräuhaus	-	4,06	5,55
Knorr	-	3,39	5,65
Zacherl	-	3,56	6,04
Bock v. Zacherl	-	4,28	10,90
Leistbock	-	5,61	9,63
Hofbräuhausbock	-	4,51	9,18
b) *Andere deutsche Biere.*			
Prager Stadtbier		3,44	5,20
Böhmisches Landbier		4,31	6,58
Leipziger Braunbier		2,55	5,25
Lagerbier v. Machern (Sachsen)		3,44	3,80
Zwickauer Stadtbier		4,32	4,27
Altenburger Stadtbier		3,68	5,20
Lützschenaer Bier		4,35	5,87
Feldschlösschen Bier (Sachsen)		3,62	4,87
Döllnitzer Gose (Sachsen)		4,01	4,95
Braunschweiger Mumme		1,8	39,00
c) *Englische Biere.*			
Ale	von London	8,06	15,88
Porter	-	6,91	6,80.

Den Aepfelwein (Cider) und Birnenwein stellt man in einigen Gegenden des westlichen und südlichen Deutschlands aus gegohrenem Aepfel- und Birnensafte dar. Diese Getränke sind weniger alkoholreich als die Weine, sie enthalten im Allgemeinen 5,21—9,87 Proc. Alkohol von 92 Proc.

Metallderivate des Alkohols.

§ 783. Aethyloxyd-Kali[1]), Kalium-Aethylat, Kaliumalkohol, $C_4H_5KO_2$. Absoluter Alkohol entwickelt Wasserstoffgas, wenn man ihn mit Kalium zusammenbringt; die Kaliumkugeln werden zuvor durch Abpressen zwischen Fliesspapier und momentanes Eintauchen in Alkohol von dem anhängenden Steinöl befreit. Man erhält eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt. Man befreit dieselbe im leeren Raume über Schwefelsäure von anhängendem unzersetzten Alkohol.

Es bildet eine weisse, sehr lockere, geruchlose, ätzende Masse, welche sich in verschlossenen Gefässen und auch beim mässigen Erwärmen unverändert hält. Bei über + 80° bräunt sie sich, wie es *scheint*, unter Bildung von Aldehydharz, wahrscheinlich in Folge von Sauerstoffabsorption aus der Luft. In Wasser gelöst, zerfällt sie augenblicklich in Weingeist und Kalihydrat. Beim Erhitzen von Aethyloxyd-Kali mit Jodkalium erhält man Aether und Jodkalium.

Aethyloxyd-Natron wird auf gleiche Weise, wie die Kaliverbindung erhalten. Es bildet breite Schuppen.

Durch Oxydation entstehende Derivate des Alkohols[2]).

§ 784. Acetal, $C_{12}H_{14}O_2$. Diese mit dem Methylal (§ 335) homologe Verbindung[3]) wurde im Jahre 1833 von Döbereiner entdeckt, als er wasserhaltigen Weingeist der Einwirkung von Luft und Platinmohr aussetzte, und von diesem Chemiker *Sauerstoffäther* genannt. Liebig untersuchte diese Substanz und nannte sie Acetal. Man erhält sie im reinen Zustande nach Stass auf folgende Weise:

---

1) Liebig, Ann. der Chem. und Pharm. XXIII. p. 31; Poggend. Ann. XLII. p. 399.

2) Siehe § 771 die aus dem Alkohol unter dem Einflusse verschiedener Oxydationsmittel sich bildenden Abkömmlinge.

3) Liebig, Ann. der Chem. u. Pharm. V. p. 25; XIV. p. 156; Stass, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XIX. p. 146; Ann. der Chem. u Pharm. LXIV. p. 322; Journ. f. prakt. Chem. XL. p. 340; Pharm. Centralbl. 1847 p. 359.

Man nimmt mit Salzsäure ausgezogene und nach dem Auswaschen ausgeglühte Bimssteinstücke, befeuchtet sie mit fast wasserfreiem Alkohol und bringt sie in einen Ballon von 40 — 50 Litern Inhalt. Der Ballon muss mit einem kurzen Halse versehen sein, der weit genug ist, um die Hand hineinbringen zu können. Auf diese Bimssteinstückchen setzt man so viele Schälchen, als der Raum gestattet. Die Schälchen müssen möglichst flach sein und werden mit einer dünnen Lage Platinmohr bedeckt. Man schliesst den Hals mit einer Glasplatte und überlässt das Ganze an einem Orte, wo die Temperatur mindestens 20° beträgt, sich selbst, bis der ganze Weingeist fast vollständig in Essig umgebildet ist. Hierauf giesst man in den Ballon 1 — 2 Liter Weingeist von 60 Proc., bedeckt den Hals von Neuem und lässt das Ganze bei derselben Temperatur wie vorhin stehen. Nach Verlauf von 14 — 20 Tagen bemerkt man, dass die Flüssigkeit unter dem Bimsstein, den sie niemals ganz bedecken darf, anfängt dickflüssig zu werden; sie nimmt die Consistenz der concentrirten Schwefelsäure an. Zu dieser Zeit nimmt man sie heraus und ersetzt sie wieder durch Weingeist von 60 Proc. Hat man sich auf diese Weise mehrere Liter der Flüssigkeit verschafft, so neutralisirt man sie mit kohlensaurem Kali und löst darin so viel Chlorcalcium auf, als sie aufnehmen kann. Hierauf destillirt man die gesättigte Flüssigkeit vorsichtig und sammelt das erste Viertel des Destillats in einem gut gekühlten Recipienten auf. Das Destillat wird mit einem Ueberschuss von geschmolzenem Chlorcalcium in Berührung gebracht, wodurch sich sogleich eine beträchtliche Menge eines sehr flüchtigen Productes von äusserst erstickendem Geruch abscheidet. Durch Zusatz von Wasser zu dem Salzrückstand scheidet man noch eine Quantität dieser ätherartigen Flüssigkeit ab, die man mit der vorhin erhaltenen vereinigt, und endlich kann man noch durch Destillation der rückständigen Chlorcalciumlösung einen Theil daraus gewinnen. Die so erhaltene Flüssigkeit ist ein Gemenge von Aldehyd, Essigäther, Alkohol und Acetal.

Man versetzt dasselbe mit gepulvertem Chlorcalcium so lange, bis dieses flüssig wird. Sobald dieser Zeitpunkt erreicht ist, giesst man die Flüssigkeit in eine Retorte und destillirt aus dem Wasserbade bei allmälig steigender, aber niemals den Siedepunkt des Retorteninhaltes erreichender Temperatur. Diese Operation wird so lange fortgesetzt, bis ammoniakalisches essigsaures Silberoxyd von

dem Destillate nicht mehr reducirt wird. Der Rückstand in der Retorte ist vom Aldehyd befreit, und enthält nur noch neben dem Acetal Essigäther und Weingeist; ersterer wird durch Digestion mit concentrirter Kalilauge zersetzt. Das Product wird mit Wasser gewaschen, durch Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Das so erhaltene Acetal ist ein ätherartiges, farbloses, ziemlich dünnflüssiges Liquidum von angenehmem, eigenthümlichen Geruche und erfrischendem Geschmacke. Sein spec. Gew. = 0,821 bis 22,4°. Es siedet bei einem Barometerstande von 768 Millim. bis 104—106°. Seine Dampfdichte = 4,069 - 4,11—4,24.

Wasser löst bei 25° ungefähr $^1/_{10}$ seines Volumens auf, bei böherer Temperatur weniger. Chlorcalcium und im Allgemeinen die leicht löslichen Salze scheiden das Acetal aus dieser Lösung ab. In Aether und Weingeist löst sich das Acetal in jedem Verhältnisse.

An trockner, wie an feuchter Luft verändert sich das Acetal nicht. Bei Einwirkung von Platinmohr und Luftzutritt verwandelt sich das Acetal sehr schnell in Aldehyd und dann in Essigsäure. Die Einwirkung geht, wenn der Platinmohr befeuchtet ist, sehr schnell vor sich. Aehnlich wirken überhaupt die oxydirenden Körper. Verdünnte Salpetersäure liefert erst ebenfalls Aldehyd und dann Essigsäure; Chromsäure aber sogleich Essigsäure.

Eine Lösung von essigsaurem Silberoxyd wird nicht reducirt, auch nicht bei erhöhter Temperatur. Bei abgehaltener Luft äussern weder Kali, Natron, im trocknen Zustande oder in concentrirter Lösung, noch Kalikalk bei niederer, wie bei erhöhter Temperatur eine Einwirkung auf das Acetal. Concentrirte Schwefelsäure löst es anfangs auf, zersetzt es aber bald unter Schwärzung. Chlor greift es an und bildet chlorhaltige Producte, die bis jetzt noch nicht untersucht sind.

Gechlorte Derivate des Alkohols.

§ 785. Es ist schon früher (§ 437; Bd. I. S. 745) das gechlorte Product (Chloral) beschrieben worden, das sich durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor auf absoluten Alkohol bildet:

$$\underbrace{C_4 H_6 O_2}_{\text{Alkohol.}} + 8\,Cl = \underbrace{C_4\,H Cl_3 O_2}_{\text{Chloral.}} + 5\,H Cl.$$

Das Chloral scheint nichts als das Product einer secundären Ein-

wirkung zwischen Chlor und Aldehyd (Acetylhydrür) zu sein; zuerst würde man demnach haben:

$$C_4H_6O_2 + 2\,Cl = C_4H_4O_2 + 2\,HCl.$$

Da sich bei dieser Reaction Salzsäure bildet, so ist es begreiflich, dass ein Theil dieser Säure auf einen anderen Theil Alkohol einwirkt und Aethylchlorür (Chlorwasserstoffäther) erzeugt.

Es ist endlich leicht einzusehen, dass wenn man mit Chlor wasserhaltigen Weingeist, anstatt absoluten Alkohol behandelt, die Reaction um eine von der Zersetzung des Wassers herrührende Oxydation complicirter wird: unter diesen Umständen sieht man alsdann Essigsäure und Essigäther sich bilden.

Aether oder Aethyloxyd.

Syn. Schwefeläther, Vinäther, Vitriolnaphtha.

Zusammensetzung: $C_8H_{10}O_2 = C_4H_5O,\ C_4H_5O.$

§ 786. Man schreibt die Entdeckung dieser merkwürdigen Verbindung dem deutschen Arzte Valerus Cordus zu, der diese zuerst im Jahre 1540 unter dem Namen *Oleum vini dulce* beschrieb. In der neueren Zeit beschäftigten sich eine grosse Anzahl von Chemikern mit dem Aether und namentlich verdankt man den Arbeiten von Hennel, Boullay, Gay-Lussac, Dumas, Liebig, Mitscherlich und Williamson[1]) Aufschlüsse über seine Bildungsweise und seine Zusammensetzung.

Der Aether bildet sich beim Erhitzen von Alkohol mit gewissen Säuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure und Arseniksäure, oder mit gewissen Chlorüren und Fluorüren, wie Zinnchlorid, Fluorbor, Zinkchlorid etc.

Unter allen diesen Substanzen wird ausschliesslich die Schwefelsäure zur Darstellung des Aethers benutzt.

Zur Bereitung des Aethers nach dem von Boullay empfohlenen Verfahren, vermischt man 5 Theile höchst rectificirten Weingeist mit 9 Theilen concentrirter Schwefelsäure, indem man entweder die letztere nach und nach in kleinen Antheilen unter Umrühren zu dem ersteren setzt, oder indem man die Säure an dem Rande eines guss-

---

1) Siehe § 771 die Angaben der Literatur über Aetherification.

eisernen oder kupfernen Gefässes herablaufen lässt, welches den Weingeist enthält und welches in kaltem Wasser steht, und dann die beiden getrennten Schichten durch Umrühren schnell und sorgfältig vereinigt. Man bringt hierauf das Gemisch in eine tubulirte Retorte, welche damit nur bis zur Hälfte oder doch nur wenig über die Hälfte angefüllt werden darf, und legt dieselbe so in das Sandbad eines Kapellenofens, dass sich unter ihrem Boden nur eine ungefähr zolldicke Sandschicht befindet. Mit Hülfe eines durchbohrten Korkes wird dann in dem Tubulus der Retorte eine zweischenklige Röhre von Glas oder besser von Blei befestigt, deren einer Schenkel spitz zuläuft und etwa einen Zoll tief in den Inhalt der Retorte eintaucht, deren anderer Schenkel über das Sandbad, mehrere Fuss weit, hinaustritt. Dieser letztere Schenkel, welchen man zweckmässig durch eine Kautschukverbindung beweglicher macht, steht mit dem Hahne eines Behälters von Blech, nicht so gut von Glas, in Verbindung, worin sich Weingeist befindet. Nachdem mit dem Schnabel der Retorte ein Kühlapparat und mit diesem eine tubulirte Vorlage verbunden ist, durch deren Tubulus ein Glasrohr geht, dessen äusserer Schenkel in Wasser taucht, kann zur Destillation geschritten werden. Man erhitzt, durch allmälig verstärktes Feuer, den Inhalt der Retorte zum Sieden, erhält ihn dann im Sieden und lässt in dem Verhältnisse, als die Zersetzungsproducte des Alkohols (Aether und Wasser) übergehen, aus dem Weingeistreservoir Weingeist in die Retorte nachfliessen. Der Hahn am Weingeistbehälter dient zur Regulirung des Nachflusses, und um den Stand der Flüssigkeit in der Retorte gleich hoch zu erhalten, hat man denselben, vor Beginn der Destillation, mit einem aufgeklebten Streifen Papier bezeichnet. Man beendet in der Regel den Process, wenn das Fünffache vom Gewichte der angewandten Schwefelsäure an Weingeist verbraucht worden ist; die Säure ist dann so verdünnt worden, dass sie nicht mehr im Stande ist, den Alkohol kräftig zu zerlegen. Um die letzten Antheile Alkohol aus dem Aethergemische zu erhalten, kann man zuletzt etwas Wasser in die Retorte nachfliessen lassen.

Bei sorgfältig geleiteter Operation findet sich in der Vorlage das Destillat in zwei Schichten getrennt, wenn, wegen zu raschen Nachflusses des Weingeistes, der letztere in beträchtlicher Menge unzersetzt überdestillirt, so zeigt sich eine solche Trennung nicht, weil selbst sehr wässriger Weingeist den Aether in reichlicher Menge

auflöst. Das erhaltene Destillat wird entweder mit Kalkmilch gemischt und nach einigen Tagen destillirt, wo dann zuerst der gewöhnliche Aether der Officinen, dann ein unreiner, weinölhaltiger Aether und endlich Weingeist übergeht, oder es wird mit Kalkmilch geschüttelt, der Aether von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und über etwas Kalk rectificirt und dann auch die wässrige Flüssigkeit für sich destillirt, um den Aether und Weingeist aus derselben zu erhalten. Nach Abzug des Weingeistes, welchen man bei der Rectification des rohen Aethers wieder gewinnt, und den man, um mit Vortheil Aether im Grossen zu bereiten, keineswegs verloren geben darf, erhält man von 100 Theilen Weingeist (à 85 Proc.) 59 bis 60 Theile Aether von 0,725 specif. Gew. (Liebig).

Der durch Rectification des rohen Aethers gewonnene reinere Aether ist keineswegs absolut rein, sondern enthält stets etwas Alkohol, Wasser und Spuren von Weinöl. Man entfernt diese fremde Beimengung dadurch, dass man ihn einige Zeit mit Chlorcalcium und gebranntem Kalk in Berührung lässt und dann über Chlorcalcium aus einem vollkommen trocknen Apparate und bei Ausschluss der Luft in möglichst gelinder Wärme rectificirt.

Aus dem Vorstehenden geht hervor, dass die nämliche Quantität Schwefelsäure bis ins Unendliche zur Darstellung des Aethers benutzt werden kann. Dieser Umstand hatte ursprünglich zu einer durchaus irrigen Theorie geführt, nach welcher die Aetherbildung eine einfache Contactwirkung (eine katalytische Wirkung) wäre, und die Schwefelsäure als Contactsubstanz auf den Alkohol zersetzend wirke, in ähnlicher Weise wie der Braunstein das Wasserstoffsuperoxyd oder die Hefe den Zucker zerlegt. Das gleichzeitige Uebergehen von Wasser bei der Aetherbildung beweist, dass letzteres nicht das Resultat einer einfachen Wasserentziehung ist, wie es die Beziehungen in der Zusammensetzung zwischen Alkohol und Aether anzudeuten scheinen. Williamson hat durch eine Reihe entscheidender Versuche gezeigt, dass die fortgesetzte Aetherbildung unter dem Einflusse der nämlichen Schwefelsäuremenge, das Resultat zweier aufeinander folgenden doppelten Zersetzungen ist; die eine dieser Zersetzungen findet zwischen einem Molekül Schwefelsäure und einem ersten Molekül Alkohol statt, und giebt zur Bildung von Aethyl-Schwefelsäure und Wasser Veranlassung:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\}S_2O_6}_{\text{Schwefelsäure.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\}}_{\text{Alkohol.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\}S_2O_6}_{\text{Aethyl-Schwefelsäure.}} + \underbrace{\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}}_{\text{Wasser.}}$$

Die andere Zersetzung findet zwischen der entstandenen Aethylschwefelsäure und einem neuen Molekül Alkohol statt; es wird durch dieselbe Aether gebildet und Schwefelsäure regenerirt:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\}S_2O_6}_{\text{Aethyl-Schwefelsäure.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\}}_{\text{Alkohol.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\}S_2O_6}_{\text{Schwefelsäure.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\C_4H_5O\end{matrix}\right\}}_{\text{Aether.}}$$

Die regenerirte Schwefelsäure zersetzt sich mit einem dritten Molekül Alkohol und bildet Wasser und Aethyl-Schwefelsäure, welche letztere mit einem vierten Molekül Alkohol Aether erzeugt und Schwefelsäure regenerirt und so fort.

Nach dieser Interpretation ist die zu Ende eines lang anhaltenden Aetherbildungsprocesses gebildete Aethyl-Schwefelsäure nicht mehr die nämliche, die zu Anfang gebildet worden ist. Williamson beweist dies durch folgenden sinnreichen Versuch: Er stellt mit der Aethyl-Schwefelsäure homologe Amyl-Schwefelsäure durch Auflösen von Amylalkohol in Schwefelsäure dar:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\}S_2O_6}_{\text{Schwefelsäure.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\HO\end{matrix}\right\}}_{\text{Amyloxydhydrat.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\HO\end{matrix}\right\}S_2O_6}_{\text{Amyl-Schwefelsäure.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\}}_{\text{Wasser.}}$$

Diese Amyl-Schwefelsäure wird nun durch fortdauerndes Zufliessen von Alkohol behandelt, bis das Destillat nur aus gewöhnlichem Aether besteht. Beim Behandeln des Rückstandes findet sich, dass es keine Amyl-Schwefelsäure, sondern nur Aethyl-Schwefelsäure enthält; die zuerst bei der Destillation übergehenden Antheile enthalten Aethyl-Amyläther. Folgende Formeln werden die hierbei stattfindende Reaction verdeutlichen:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\HO\end{matrix}\right\}S_2O_6}_{\text{Amyl-Schwefelsäure.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\}}_{\text{1 Molekül Alkohol.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\}S_2O_6}_{\text{Schwefelsäure.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\C_4H_5O\end{matrix}\right\}}_{\text{Aethyl-Amyläther.}},$$

$$\left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\} S_2O_6 + \left.\begin{matrix}C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\} S_2O_6 + \left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\},$$

Schwefelsäure. 2. Molekül Alkohol. Aethyl-Schwefelsäure. Wasser.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\} S_2O_6 + \left.\begin{matrix}C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\} S_2O_6 + \left.\begin{matrix}C_4H_5O\\C_4H_5O\end{matrix}\right\}.$$

Aethyl-Schwefelsäure. 3. Molekül Alkohol. Schwefelsäure. Aether.

Derselbe gemischte Aether erzeugt sich ferner, wenn man Schwefelsäure auf ein Gemenge von gewöhnlichem Alkohol und Amylalkohol nach gleichen Aequivalenten einwirken lässt. Behandelt man dieses Gemenge wie bei der fortlaufenden Aetherdarstellung, so erhält man bei der Destillation Wasser und eine Flüssigkeit, aus gewöhnlichem Aether und Aethyl-Amyläther bestehend.

Alle diese Thatsachen sind in vollkommenem Einklange mit der von uns angenommenen Theorie der Aetherbildung.

Die Bildung des Aethers aus Alkohol und Chlormetallen kann nicht eine fortdauernde sein, wie bei der Anwendung von Schwefelsäure, da die Aetherbildung nur eine Folge der Zersetzung ist, welche die Verbindungen des Alkohols mit diesen Chlorüren in der Wärme erleiden.

Eine andere, in theoretischer Hinsicht sehr interessante Aetherbildungsweise bewirkt man bei der Einwirkung von Aethyloxyd-Kali auf Aethyljodür (vergl. § 783):

$$\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\KO\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\J\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_4H_5O\\C_4H_5O\end{matrix}\right\} + \begin{matrix}K\\J.\end{matrix}$$

Aethyloxyd-Kali. Aethyljodür. Aethyloxyd. Jodkalium[1]).

§ 787. Der Aether ist eine farblose, äusserst leicht bewegliche, flüchtige Flüssigkeit von durchdringendem eigenthümlichen Geruche und Geschmacke. Sein specifisches Gewicht ist bei 30° C. 0,715, bei 12° C. 0,724, nach Gay-Lussac. Seine Dampfdichte = 2,565

---

1) Vergl. gegen die Aethertheorie von Williamson die Abhandlungen von Wrigtson (1854), Ann. der Chem. und Pharm. XC p. 36; Kolbe, ibid. XC. p. 46, sowie des letzteren: Ausführl. Lehrb. d. organ. Chem. 1854. Bd. 4 p. 110. — Siehe auch: Gerhardt (1854), Journ. f. prakt. Chem. LXII. p. 254; Williamson, Ann. der Chem. u. Pharm. XCI. p. 201.

= 4 Volumen für die Formel $C_8 H_{10} O_2$. Er siedet bei ungefähr 36° C., verdunstet äusserst schnell schon bei gewöhnlicher Temperatur und bewirkt dabei beträchtliche Temperaturerniedrigung. Bei — 31° krystallisirt er in weissen glänzenden Schuppen. Er ist höchst brennbar und wird, weil Dampf in grosser Menge auch bei gewöhnlicher Temperatur von demselben aufsteigt, schon aus einiger Entfernung durch brennende Körper entzündet. Ein Gemisch seines Dampfes mit atmosphärischer Luft ist im hohen Grade explosiv; man muss deshalb bei der Destillation desselben stets grosse Vorsicht beobachten und darf nicht mit Licht in ein Lokal gehen, in welchem eine beträchtliche Menge Aether verschüttet und verdampft ist. Die Flamme des Aethers ist nicht, wie die Alkoholflamme, wenig leuchtend, sondern leuchtet stark. Die Producte der lebhaften Verbrennung sind Wasser und Kohlensäure. Bringt man eine Spirale von Platindraht rothglühend in Aetherdampf, gemischt mit Luft, so verbrennt der Aether ohne Flamme und es entsteht ein äusserst scharfer Dampf, der sich zu einer Flüssigkeit verdichtet, welche Essigsäure, Ameisensäure und Aldehydsäure enthält. Lässt man den Aetherdampf durch eine rothglühende Röhre gehen, so wird derselbe in Aldehyddampf, schweres und leichtes Kohlenwasserstoffgas zerlegt.

Der Aether mischt sich mit Alkohol in jedem Verhältnisse. 1 Th. Aether wird von 9 Th. Wasser aufgelöst, während auf der anderen Seite 36 Th. Aether 1 Th. Wasser aufnehmen. Er löst $^1/_{80}$ Schwefel, $^1/_{37}$ Phosphor, Brom und Jod in reichlicher Menge; er löst ferner Goldchlorid, Eisenchlorid, Quecksilberchlorid, Zinnchlorid, salpetersaures Quecksilberoxyd u. s. w. Von den organischen Substanzen löst er im Allgemeinen die wasserstoffreichen, wie die Harze und Fette auf, die vom Alkohol wenig angegriffen werden, während er dagegen ohne Einwirkung auf andere Körper ist, die sich im Alkohol leicht lösen.

Wenn man alkoholfreien Aether nach und nach mit einem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure mischt, so erhitzt sich das Gemisch beträchtlich, oft bis auf 70°. Das Product lässt sich bis auf 120° erhitzen, ohne dass irgend eine Entwickelung stattfindet. In Wasser löst es sich vollständig unter Abscheidung von Spuren eines Oeles; in der Lösung ist nur Aethyl-Schwefelsäure enthalten.

Wenn man das Gemisch von Aether und Schwefelsäure aber höher als 120° erhitzt, so beginnt es bei 130° zu sieden, entwickelt

einen schwachen Geruch nach süssem Weinöl, und giebt bei 150° schwefligsaures Gas, aber keine verdichtbare Substanz ab. Bei 180° siedet das Gemisch vollständig, und es geht sodann Weinöl, sowie schwefligsaures Wasser über; der Rückstand verkohlt. Es findet sich darin Isäthionsäure und Aethionsäure.

Wasserfreie Schwefelsäure wird vom Aether unter Bildung von schwefelsaurem Aethyloxyd, Aethionsäure und Aethyl-Schwefelsäure absorbirt.

Chlorgas bildet, abgesehen von den Substitutionsproducten, Aldehyd, Chloral, Aethylchlorür und Salzsäure.

Salpetersäure zersetzt den Aether in der Wärme unter Bildung von Kohlensäure, Essigsäure und Oxalsäure.

Mit Kalilösung der Luft ausgesetzt, bildet der Aether ebenso wie der Alkohol, nach und nach essigsaures Kali.

Mit salzsaurem Gas gesättigt, giebt der Aether bei der Destillation, ebenso wie der Alkohol, Aethylchlorür.

Kalium und Natrium greifen den Aether langsam unter Wasserstoffentwickelung an.

Der Aether löst Ammoniakgas in grosser Menge. Bei 400° in einem verschlossenen Gefässe mit Jodammonium erhitzt, bildet der Aether eine wässrige Flüssigkeit, welche jodwasserstoffsaures Aethylamin gelöst enthält (Berthelot).

Er verbindet sich direct mit dem Zinnchlorid[1]). Die Verbindung $C_8H_{10}O_2, SnCl_2$ krystallisirt in glänzenden, rhombischen Tafeln; sie lässt sich unzersetzt verflüchtigen, löst sich leicht in überschüssigem Aether und zersetzt sich mit Wasser zusammengebracht.

§ 787a. Aethyl-Methyloxyd[2]), Aethyl-Methylat oder Methyl-Aethylat, $C_6H_8O_2 = C_4H_5O, C_2H_3O$. Man erhält diese Verbindung entweder durch die Einwirkung von Aethyljodür auf Methyloxyd-Natron (Natron-Methylat) oder von Methyljodür auf Aethyloxyd-Natron (Natron-Aethylat). Die erste Methode ist vorzüglicher, weil der Siedepunkt des Aethyljodürs so hoch in Bezug auf den Siedepunkt des Aethyl-Methyloxydes liegt, dass alles über-

1) Lewy, Compt. rend. XXI. p. 371.

2) Williamson (1850), Ann. der Chem. und Pharm. LXXXI. p. 77; Journ. für prakt. Chem. LV. p. 257; Liebig und Kopp's Jahresber. 1851 p. 511.

schüssige Aethyljodür leicht durch Destillation abgeschieden werden kann.

Das Aethyl-Methyloxyd ist eine schon bei 11° siedende Flüssigkeit. Ihre Dampfdichte = 2,151, was 4 Volumen für die angegebene Formel entspricht.

Aethyl-Amyloxyd. Siehe § 108 b. Capronsäurereihe, *Amylgruppe*.

Gechlorte Derivate des Aethyloxydes.

§ 788. Das Chlor bildet bei seiner Einwirkung auf reinen Aether folgende Substitutionsproducte:

Gechlortes Aethyloxyd $C_8 H_8 Cl_2 O_2 = \left.\begin{matrix} C_4 H_4 Cl O \\ C_4 H_4 Cl O \end{matrix}\right\}$,

Zweifach gechlortes Aethyloxyd $C_8 H_6 Cl_4 O_2 = \left.\begin{matrix} C_4 H_3 Cl_2 O \\ C_4 H_3 Cl_2 O \end{matrix}\right\}$,

Uebergechlortes Aethyloxyd $C_8 Cl_{10} O_2 = \left.\begin{matrix} C_4 Cl_5 O \\ C_4 Cl_5 O \end{matrix}\right\}$,

Uebergechlort-gebromtes Aethyloxyd $C_8 Cl_6 Br_4 O_2 = \left.\begin{matrix} C_4 Cl_3 Br_2 O \\ C_4 Cl_3 Br_2 O \end{matrix}\right\}$.

Wenn Chlorgas bei Gegenwart von Wasser auf Aether einwirkt, so können sich, ebenso wie bei dem Alkohol, Oxydationsproducte, wie z. B. die Essigsäure bilden. Unter gewissen Bedingungen entstehen auch Aldehyd und Chloral.

§ 789. Gechlortes Aethyloxyd[1], $C_8 H_8 Cl_2 O_2$. Dieser Körper scheint von F. Darcet vermittelst Chlor und rohem ölbildenden Gas, aus Schwefelsäure und Alkohol dargestellt, erhalten worden zu sein; es enthielt aber ohne Zweifel noch Aethyloxyddämpfe. Bei der Destillation der rohen, bei dieser Reaction sich bildenden Flüssigkeit, aus dem Wasserbade, ging Aethylenchlorür (Holländ. Flüssigkeit) zuerst über; bald stand die Destillation still und man fand in der Retorte eine anscheinend ölartige Flüssigkeit, die erst bei 140° zu sieden anfing und deren Siedepunkt bald bis auf 180° stieg, wo er constant blieb. Diese Flüssigkeit betrug ungefähr das Viertel oder Fünftel des ursprünglichen Productes, je nachdem die zum

1) F. Darcet (1837), Ann. de Chim. et de Phys. LXIV. p. 108.

Waschen des ölbildenden Gases bestimmten Waschflaschen mehr oder weniger abgekühlt worden waren.

Dieser Körper (*Chloréthéral* von Darcet) erscheint als äusserst bewegliche, klare, farblose Flüssigkeit von süsslichem, ätherartigen Geruche. Seine Dampfdichte = 4,93.

Zweifach gechlortes Aethyloxyd [1]), Acetylacibichlorid (Berzelius), Chloracetyloxyd, Acetyloxybichlorid (Kolbe), $C_8H_6Cl_4O_2$. Diese Verbindung ist das erste Product der directen Einwirkung des Chlors auf Aether.

Wenn man trocknes Chlorgas in Aether leitet, und das Gemisch im Anfange der Operation gut abkühlt, so entwickelt sich viel Salzsäure, und die Bildung von Chlorwasserstoffäther ist leicht nachzuweisen. Bald lässt die Entwickelung beider Producte nach, und man ist genöthigt, die Einwirkung des Chlors durch Erwärmen des Gemenges bis auf 30° zu unterstützen. Man erhält so eine gelbe, saure, im Wasser untersinkende Flüssigkeit. Man wäscht sie mit Wasser und lässt sie einige Zeit im leeren Raume stehen.

Es ist eine farblose Flüssigkeit von 1,5008 spec. Gew. und Fenchelgeruch und Fenchelgeschmack. Es zersetzt sich bevor es siedet, wird braun und entwickelt Chlorwasserstoff. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es in eine schwarze, pechartige Masse verwandelt, wobei sich ebenfalls Chlorwasserstoff entwickelt. Durch wässrige Kalilösung wird es nicht sogleich angegriffen, durch weingeistige Kalilösung aber sogleich unter Bildung von Chlorkalium und essigsaurem Kali zerlegt:

$$C_8H_6Cl_4O_2 + 2\,KO, HO = 2\,C_4H_3KO_4 + KCl + 3\,HCl.$$

Beim Behandeln mit wässrigem Ammoniak erhitzt es sich bis zum Sieden, wird dick und schwärzt sich, entwickelt weisse Dämpfe und verbreitet einen unangenehmen Geruch. War die Verbindung in absolutem Alkohol gelöst, so scheint trocknes Ammoniak nicht darauf einzuwirken; bei Gegenwart von Wasser aber bildet sich essigsaures Ammoniak. Das zweifach gechlorte Aethyloxyd verschwindet übrigens in Wasser schon für sich nach und nach, indem es sich wahrscheinlich in Essigsäure und in Salzsäure umwandelt.

Kalium greift das zweifach gechlorte Aethyloxyd beim gelinden

---

1) Malaguti (1839), ibid. LXX. p. 388.

Erwärmen an; es bildet sich Chlorkalium und ein mit grüner Flamme brennendes Gas [1]).

Chlorgas wirkt auf diesen Aether im Schatten und bei einer Temperatur von 90 — 95° nicht ein; in der Sonne wird es aber durch Chlor in übergechlorten Aether verwandelt.

Schwefelwasserstoffgas greift den zweifach gechlorten Aether an, bald wieder nicht. Wenn dieses Gas einwirkt, so findet geringe Temperaturerhöhung und Entwickelung von Salzsäure statt, und es destilliren zwei Flüssigkeiten über, von denen die eine ölartig, schwer und in Wasser unlöslich, die andere in Wasser löslich und unangenehm riechend ist. Wenn man das ölige Product sich selbst überlässt, so erstarrt es nach einigen Tagen zu einer weichen Krystallmasse. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol spaltet sich dieselbe in zwei Körper: der eine krystallisirt in prismatischen Nadeln und enthält $C_8 H_6 S_4 O_2$ d. h. $C_8 H_6 Cl_4 O_2 + 4 HS - 4 HCl$. Diese Krystalle (Geschwefelter Aether von Malaguti) haben einen schwachen Geruch, der etwas an den des Chlorschwefels erinnert; sie schmelzen zwischen 120—123°, sind unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether, und werden durch weingeistige Kalilösung in Schwefelmetall und in essigsaures Salz zersetzt.

Die Mutterlauge, aus welcher sich diese Nadeln abgesetzt haben, scheidet Blättchen (Chlorgeschwefelter Aether von Malaguti) aus, die sich fett anfühlen, widrig riechen, zwischen 70—72° schmelzen, sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol und Aether lösen. Sie enthalten $C_8 H_6 Cl_2 S_2 O_2$ d. h. $C_8 H_6 Cl_4 O_2 + 2 HS - 2 HCl$. Eine weingeistige Kalilösung verwandelt sie in Schwefelmetall, Chlormetall und essigsaures Kali.

Eine vollkommene Trennung beider Substanzen ist sehr schwierig.

Diese geschwefelten Producte, ebenso wie der zweifach gechlorte Aether, aus welchem sie sich bilden, stehen, wie aus folgenden Formeln hervorgeht, in einfacher Beziehung zu der wasserfreien Essigsäure [2]):

---

1) Malaguti fand in diesem Gase die Verhältnisse C : H : Cl = 44 : 8 : 68; er vermuthet, dass dieser Körper $C_8 H_6 Cl_2 O_2$ (*Unterchloräther*) sei. Wäre diese Verbindung nicht vielleicht gechlortes Aethylen $C_4 H_3 Cl$?

2) Siehe § 475 und § 738.

Wasserfreie Essigsäure oder Acetyloxyd $\left.\begin{matrix} C_4H_3\,O_2.O \\ C_4H_3\,O_2.O \end{matrix}\right\}$,

Zweifach gechlorter Aether oder Chloracetyloxyd $\left.\begin{matrix} C_4H_3Cl_2.O. \\ C_4H_3Cl_2.O. \end{matrix}\right\}$,

Chlorgeschwefelter Aether oder Sulfochloracetyloxyd $\left.\begin{matrix} C_4\,H_3\,Cl_2.\,O \\ C_4\,H_3\,\;S_2.\,O \end{matrix}\right\}$,

Geschwefelter Aether oder Sulfacetyloxyd $\left.\begin{matrix} C_4\,H_3\,S_2.\,O. \\ C_4\,H_3\,S_2.\,O. \end{matrix}\right\}$.

Vorstehende Verbindungen gehen sämmtlich beim Behandeln mit Kali in Essigsäure über; sie lassen sich demnach betrachten als wasserfreie Essigsäure, in welcher der Sauerstoff (des Acetyls) durch sein Aequivalent an Chlor oder Schwefel ersetzt worden ist.

§ 790. Uebergechlortes Aethyloxyd, Ueberchloräther, Perchloräther, Oxal-Aci-Quinquechlorid (Berzelius), Trichloracetyloxybichlorid (Kolbe), *Chlorure de Chloroxethose* (Malaguti), $C_8\,Cl_{10}\,O_2$. Dieser Körper bildet sich durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor unter Mitwirkung des Sonnenlichtes. Er erscheint als feste, weisse, krystallinische Masse, welche im Aeussern grosse Aehnlichkeit mit dem Kohlensesquichlorid besitzt, sich aber durch grössere Schmelzbarkeit von demselben unterscheidet.

Es ist bei der Darstellung der gechlorten Derivate des Aethers anzurathen, bei Beginn des Versuches nicht zu stark abzukühlen, damit das in grosser Menge sich bildende Aethylchlorür entweichen kann; ohne diese Vorsichtsmassregel erhält man sehr complexe Producte, namentlich übergechlortes Aethylchlorür und Kohlensesquichlorid.

Das übergechlorte Aethyloxyd kann übrigens in den letzteren Körper übergehen.

Es krystallisirt in quadratischen Oktaëdern, deren spec. Gew. 1,9 bis 14,5° beträgt. Es besitzt einen Geruch, der zugleich an Kohlensesquichlorid und Chloral erinnert. Es schmilzt bei 69° und zersetzt sich bei ungefähr 300° in Kohlensesquichlorid und Trichloracetylchlorür:

$$C_8\,Cl_{12}\,O = \begin{cases} C_4\,Cl_6 & \text{Kohlensesquichlorid.} \\ C_4\,Cl_4\,O_2 & \text{Trichloracetylchlorür.} \end{cases}$$

Kalium greift den Ueberchloräther bei 300° äusserst heftig an. Chlor und Ammoniak, Salpetersäure und Salzsäure sind ohne Einwirkung.

Concentrirte Schwefelsäure bewirkt beim Erwärmen bis 240° Entwickelung von Dämpfen, welche nach ihrer Condensation in Wasser eine Auflösung von Trichloressigsäure, Schwefelsäure und Salzsäure bilden. Die Theorie giebt folgende Reaction:

$$\underbrace{C_8 Cl_{10} O_2}_{\text{Ueberchloräther.}} + 2\,(SO_3, HO) = C_8 Cl_8 O_4 + 2\,HCl + 2\,SO_2$$

$$C_8 Cl_8 O_4 + 4\,HO = 2\,HCl + 2\,\underbrace{C_4 H Cl_3 O_4}_{\text{Trichloressigsäure.}}$$

Eine weingeistige Kalilösung greift den Ueberchloräther an; bei Gegenwart von Alkohol scheint die Reaction complicirter zu werden.

Beim Erhitzen von Ueberchloräther mit einer weingeistigen Lösung von Einfach-Schwefelkalium, erhält man Chlorkalium, Absatz von Schwefel und einen Körper, welchen Malaguti Chloroxethose $C_8 Cl_6 O_2$ nennt:

$$\underbrace{C_8 Cl_{10} O_2}_{\text{Ueberchloräther.}} + 4\,KS = 4\,KCl + 4\,S + \underbrace{C_8 Cl_6 O_2}_{\text{Chloroxethose.}}$$

Durch Einwirkung des Chlors regenerirt die Chloroxethose Ueberchloräther.

Uebergechlort-gebromtes Aethyloxyd[1]), Chloroxethosebromid, Trichloracetyloxybibromid (Kolbe), $C_8 Cl_6 Br_4 O_2$ bildet sich, wenn man Chloroxethose im Sonnenlichte der Einwirkung von Brom aussetzt.

Es krystallisirt in farb- und geruchlosen Oktaëdern, welche nach Nicklès mit denen des Ueberchloräthers isomorph sind, ein spec. Gew. von 2,5 bis 18° besitzen, bei 96° schmelzen und sich bei 180° in Brom und in Chloroxethose zersetzen. Schwefelalkalimetalle bewirken dieselbe Zersetzung.

§ 791. Chloroxethose, Oxal-Oxy-Trichlorür (Berzelius), Trichloracetyloxyd (Kolbe)[2]), $C_8 Cl_6 O_2$. Wenn man ein Gemenge weingeistiger Lösungen von Kaliumsulfuret und Ueberchloräther erwärmt, so setzt sich Chlorkalium ab, und nach dem Erkalten scheiden sich aus der rothbraunen Flüssigkeit Schwefelkrystalle ab. Die

---

1) Regnault (1839), Ann. de Chim. et de Phys. LXXI. p. 392; Malaguti, ibid. (3) XVI. p. 5.

2) Malaguti (1843), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XVI. p. 19.

von diesen Krystallen abgegossene klare Lösung wird mit Wasser vermischt, welches die Chloroxethose als gelbes, gewürzhaft riechendes Oel niederschlägt. Da dasselbe gewöhnlich noch unzersetzten Ueberchloräther enthält, so ist es zweckmässig, dieselbe Operation damit zu wiederholen. Es wird sodann durch auf einander folgende Behandlung mit Kali und Salpetersäure von dem darin aufgelösten Schwefel und einer anderen, lauchartig riechenden Substanz befreit, darauf mit vielem Wasser gewaschen, im leeren Raume getrocknet und einige Male rectificirt, dann abermals gewaschen und wieder getrocknet.

Die Chloroxethose ist eine klare, farblose Flüssigkeit von angenehmem, dem des flüchtigen Oeles von *Spiraea Ulmaria* nicht unähnlichen Geruch und süssen Geschmack. Ihr specifisches Gewicht = 1,654 bei 20°. Sie siedet bei + 210° und verändert sich dabei etwas. Sie ist unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in Alkohol und Aether. An der Luft verändert sie sich mit der Zeit. Durch Alkalien und gewöhnliche Salpetersäure wird sie nicht angegriffen, durch concentrirte Salpetersäure von 1,5 aber unter Bildung von Kohlensäure zersetzt.

Mit trocknem Chlorgas dem Sonnenlichte ausgesetzt, verwandelt es sich in Krystalle von Ueberchloräther:

$$\underbrace{C_8 Cl_6 O_2}_{\text{Chloroxethose.}} + 2\, Cl_2 = \underbrace{C_8 Cl_{10} O_2}_{\text{Ueberchloräther.}}.$$

Es absorbirt im Sonnenlichte auch Brom und bildet Ueberchlorbromäther.

Unter Wasser der Einwirkung des Chlors ausgesetzt, bildet die Chloroxethose Salzsäure und Trichloressigsäure:

$$\underbrace{C_8 Cl_6 O_2}_{\text{Chloroxethose.}} + 2\, Cl_2 + 6\, HO = 4\, HCl + \underbrace{2\, C_4 H Cl_3 O_4}_{\text{Trichloressigsäure.}}.$$

Aethylsulfurete.

§ 792. Die Aethylsulfurete haben folgende Zusammensetzung:

Aethylsulfhydrat $C_4 H_6 S_2 = \left.\begin{matrix} C_4 H_5 S \\ H S \end{matrix}\right\}$,

Aethylsulfuret $C_8 H_{10} S_2 = \left.\begin{matrix} C_4 H_5 S \\ C_4 H_5 S \end{matrix}\right\}$,

Aethylbisulfuret $C_8 H_{10} S_4 = \left.\begin{matrix} C_4 H_5 S_2 \\ C_4 H_5 S_2 \end{matrix}\right\}$.

§ 793. Aethylsulfhydrat [1]), Aethyl-Schwefelwasserstoffsäure, Mercaptan, $C_4 H_6 S_2$. Diese Verbindung bildet sich bei einer grossen Anzahl von Reactionen durch doppelte Zersetzung von Kaliumsulfhydrat mit zusammengesetzten Aethern (Aethylchlorür, äthylschwefelsauren Alkalien, disulfokohlensaurem Aethyloxyd etc.).

Das einfachste und schnellste Darstellungsverfahren besteht nach Wöhler darin, ein Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure, so wie man es zur Darstellung der äthylschwefelsauren Salze benutzt, mit Kali zu sättigen, die Flüssigkeit von dem niedergeschlagenen schwefelsauren Kali abzugiessen, mit überschüssigem Kali zu mischen, mit Schwefelwasserstoffgas zu sättigen, und sodann das Gänze zu destilliren.

Nach Liebig wird wässrige Kalilauge von 1,28 spec. Gewicht mit Schwefelwasserstoff übersättigt, darauf mit einem gleichen Volumen einer Lösung von äthylschwefelsaurem Kalk von demselben spec. Gewicht vermischt und aus einer Retorte mit gut gekühlter Vorlage bei gelinder Wärme destillirt.

Zeise erhält es durch Destillation von krystallisirtem äthylschwefelsaurem Kalk mit einer Lösung von Baryumsulfhydrat. Man fängt das Product in einer gut gekühlten Vorlage auf, destillirt es von Neuem über etwas Quecksilberoxyd und digerirt es mit Chlorcalcium.

Nach Regnault wird eine alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat, die sich in einer tubulirten Retorte befindet, mit Aethylchlorürgas gesättigt, alsdann gelinde erwärmt und das unter fortgesetztem Zuleiten von Aethylchlorür mit den Alkoholdämpfen überdestillirende Mercaptan in einem Kühlapparat condensirt. Aus dem Destillat wird es darauf durch Wasser, in welchem es sich nur wenig löst, leicht abgeschieden. In der Retorte bleibt Chlorkalium zurück.

Das Mercaptan bildet sich ferner in kleiner Menge bei der trocknen Destillation der xanthinsauren Salze (vergl. Bd. I., Seite 201).

Das Mercaptan ist eine farblose, durchscheinende, sehr bewegliche Flüssigkeit, von stinkendem Geruche, welcher sehr an Zwiebeln

---

1) Zeise (1833), Poggend. Ann. XXXI. p. 369; Annal. der Chemie und Pharm. XI. p. 1; Journ. für prakt. Chem. I. p. 257, 345, 396 und 457; Liebig, Ann. d. Chem. u. Pharm. XI. p. 14; XXIII. p. 34; Regnault, Ann. de Chim. et de Phys. LXXI. p. 390; Debus, Ann. der Chem. und Pharm. LXXII. p. 18.

erinnert. Sein spec. Gewicht = 0,835 bei 21° (Liebig); seine Dampfdichte = 2,11 (Bunsen). Es siedet zwischen 61 und 63° (Zeise). Es ist leicht entzündlich und brennt mit blauer Flamme. Ein Tropfen davon, an einem Glasstabe schnell durch die Luft geschwenkt, erstarrt in Folge der Verdunstungskälte zu einer blättrigen, etwas schmierigen Masse, welche sehr leicht wieder schmilzt und sich verflüchtigt. Es ist sehr wenig löslich in Wasser, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben und mischt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether. Es löst Schwefel, Phosphor und Jod. Mit Kalium und Natrium geht es unter Wasserstoffentwickelung feste Verbindungen ein.

Von mittelconcentrirter Salpetersäure wird es beim Erwärmen unter Rothfärbung zersetzt; nach einiger Zeit scheidet sich ein rothes Oel aus. Durch fortgesetzte Einwirkung der Salpetersäure bildet sich schwefligsaures Aethylsulfuret.

Eine weingeistige Mercaptanlösung färbt Bleisalze gelb, essigsaures Kupferoxyd weiss, Quecksilberoxydsalze weiss, Goldchlorid weiss. Diese Niederschläge sind Aethylsulfurete.

§ 794. Die Aethylsulfurete, Aethylsulfidsalze oder Mercaptide sind einbasische Salze.

Kalium-Aethylsulfuret, $C_4H_5KS_2$ wird direct aus Mercaptan und Kalium dargestellt. Es ist eine weisse, körnige Masse, die sich leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol löst. Sie lässt sich ohne Zersetzung weit über 100° erhitzen; bei höherer Temperatur wird sie verkohlt. Ihre wässrige Lösung wird an der Luft unter Kohlensäureaufnahme schnell zersetzt. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure zersetzen sie unter lebhaftem Aufbrausen.

Eine frisch dargestellte wässrige Lösung von Kalium-Aethylsulfuret fällt Bleisalze gelb; wenn man aber sieden lässt, so ist der Niederschlag weiss.

Eine veränderte Lösung von Kalium-Aethylsulfuret fällt Silbersalze ziegelroth.

Vermittelst Kali und Mercaptan lässt sich das Kalium-Aethylsulfuret nicht darstellen.

Natrium-Aethylsulfuret, $C_4H_5NaS_2$ wird wie die Kaliumverbindung dargestellt. Es löst sich in Wasser leicht zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit auf.

Blei-Aethylsulfuret, $C_4H_5PbS_2$ wird dargestellt, indem

man weingeistige Lösungen von trocknem essigsaurem Bleioxyd und von Mercaptan mit einander mischt; es ist ein gelber, krystallinischer, in überschüssigem essigsaurem Bleioxyd löslicher Niederschlag, der durch Erhitzen schwarz wird und durch Kali nicht zersetzt zu werden scheint. Salpetersaures Bleioxyd wird durch Mercaptan nicht gefällt.

Kupfer-Aethylsulfuret, $C_4H_5CuS_2$ bildet sich, wenn man fein gepulvertes Kupferoxyd in einem verschlossenen Gefässe mit Mercaptan hinstellt; das Gemenge erstarrt bald zu einer fast farblosen Masse. Wenn man eine weingeistige Lösung von essigsaurem Kupferoxyd mit weingeistiger Mercaptanlösung fällt, so erhält man einen weissen, gallertartigen Niederschlag.

Quecksilber-Aethylsulfuret, Quecksilbermercaptid, $C_4H_5HgS_2$. Wenn man Quecksilberoxyd in ein mit Eis umgebenes, Mercaptan enthaltendes Gefäss in kleinen Quantitäten einträgt, so bildet sich unter heftiger Wärmeentwickelung eine weisse, krystallinische Salzmasse, welche durch Erwärmen von dem überschüssigen Mercaptan und entstandenen Wasser befreit, und darauf durch Umkrystallisiren aus siedendem, absoluten Alkohol gereinigt wird. Dieselbe Verbindung entsteht auch durch Fällen einer weingeistigen Mercaptanlösung mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd. Es ist eine weisse, krystallinische, fett anzufühlende Masse, die sich in Wasser und kaltem Alkohol nicht, wohl aber in siedendem Alkohol löst, von welchem sie 12—15 Th. zur Auflösung bedarf; sie krystallisirt aus dieser Lösung in weissen, durchscheinenden, seideglänzenden Blättern, die nach dem Trocknen starken Silberglanz haben. Sie ist luft- und lichtbeständig, schmilzt zwischen 85 und 87° zu einem ölähnlichen, schweren Liquidum, welches nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt.

Das geschmolzene Quecksilbermercaptid, über 125° erhitzt, zersetzt sich unter Entwickelung eines, die Augen stark angreifenden Dampfes und giebt bei 130° ein schweres, schwefelhaltiges Oel, wahrscheinlich Aethylbisulfuret.

Concentrirte Salzsäure löst es in der Wärme vollständig zu einer Flüssigkeit auf, welche durch Kali milchig wird. Verdünnte Salzsäure löst es in der Wärme langsam auf; beim Erkalten scheiden sich wieder sehr glänzende Krystalle daraus ab.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt nur sehr wenig auf Aethyl-

mercaptid ein. Durch Schwefelwasserstoff wird es in Aethylsulfhydrat und in Schwefelquecksilber zersetzt.

Durch siedendes Kali wird es nicht zersetzt. Mit Quecksilberchlorid zusammengeschmolzen, entwickelt es bei stärkerer Hitze eine farblose, ätherartige Flüssigkeit, deren Geruch sich von dem des Aethylbisulfuretes und Mercaptans unterscheidet.

Wenn man eine weingeistige Lösung von Mercaptan mit Quecksilberchlorid mengt, so erhält man einen voluminösen Niederschlag, der nach Verlauf von einiger Zeit zu Krystallblättchen erstarrt. Dieser Niederschlag ist nach Debus eine Verbindung von Aethylsulfuret mit Quecksilberchlorid, $C_4H_5HgS_2, HgCl$. Sie ist sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol und Aether; in siedendem Alkohol löst sie sich in kleiner Menge, beim Erkalten setzt sie sich daraus in weissen, glänzenden Blättchen ab.

Silber-Aethylsulfuret scheint der weisse Niederschlag zu sein, den man mit wässriger Mercaptanlösung und salpetersaurem Silberoxyd erhält; der Niederschlag scheint jedoch noch salpetersaures Salz zu enthalten.

Gold-Aethylsulfuret, $C_4H_5AuS_2$ ist eine weisse, gallertartige Masse, die man durch Mischen weingeistiger Lösungen von Mercaptan und Goldchlorid erhält; die Reaction ist bei Anwendung trockner Substanzen sehr energisch und ist von Salzsäureentwickelung begleitet.

Das Gold-Aethylsulfuret verändert sich bei 190° nicht; von 225° bräunt es sich, entwickelt eine gelbliche Flüssigkeit (wahrscheinlich Aethylbisulfuret) ohne Gas und hinterlässt metallisches Gold.

Platin-Aethylsulfuret, $C_4H_5PtS_2$ ist ein hellgelber Niederschlag, den man bei Anwendung einer weingeistigen Lösung von Mercaptan und Platinchlorid erhält. Das Platinchlorid darf nicht im Ueberschuss angewendet werden.

§ 795. Aethylsulfuret [1]), Einfach-Schwefeläthyl, Schwefelwasserstoffäther, $C_8H_{10}S_2$. Man erhält es, wenn man eine alkoholische Lösung von Einfach-Schwefelkalium mit chlorwasserstoffsaurem Gase sättigt und dann unter fortwährendem Zuleiten destillirt. Unter Ausscheidung von Chlorkalium geht alsdann mit Alkohol

---

1) Döbereiner (1831), Schweigger's Journ. LXI. p. 377; Regnault Ann. de Chim. et de Phys. LXXI. p. 387.

gemengt, Aethylsulfuret in die Vorlage über, das sich auf Zusatz von Wasser abscheidet. Es wird durch wiederholtes Schütteln mit Wasser gereinigt und über Chlorcalcium rectificirt.

Nach Löwig kann man es auch durch Destillation von trocknem Schwefelkalium mit trocknem äthylschwefelsaurem Baryt darstellen.

Es bildet eine farblose Flüssigkeit von knoblauchartigem Geruche; es ist in Wasser beinahe unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Spec. Gewicht = 0,825 bei 20°; es siedet bei 73°, seine Dampfdichte = 3,00. Es ist leicht entzündlich und verbrennt unter Bildung von schwefligsauren Dämpfen mit blauer Flamme.

Chlor wirkt sehr energisch darauf ein; wenn man es in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche tropft, so entzündet es sich; leitet man aber das Chlor an einem mässig erleuchteten Orte in einen trocknes Aethylsulfuret enthaltenden Ballon, so wird dasselbe unter Salzsäurebildung allmälig absorbirt. Durch wiederholtes Fällen mit Chlor und Aussetzen der Flasche in immer intensiveres Licht erhält man endlich ein gelbes Oel von unerträglich stinkendem Geruche und 1,673 spec. Gewichte bei 24°. Es ist Vierfach gechlortes Aethylsulfuret, $C_8 H_2 Cl_8 S_2$. Es siedet bei ungefähr 160°, lässt sich aber nicht unverändert überdestilliren.

Bei der Einwirkung von Chlor auf Aethylsulfuret bildet sich auch viel Aethylchlorür, und wenn die Operation sehr schnell geleitet wird, auch gechlortes Aethylchlorür. Eben so bildet sich dabei leicht Chlorschwefel.

§ 795 *a*. Verbindungen des Aethylsulfuretes mit Chlormetallen [1]). Das Aethylsulfuret verbindet sich mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid.

Die *Quecksilberverbindung* enthält $C_8 H_{10} S_2$, 2 Hg Cl. Wenn man zur Lösung von Quecksilberchlorid in Wasser einige Tropfen Aethylsulfuret oder Lösungen desselben in Alkohol und Aether, oder das Wasser, womit man das Aethylsulfuret gewaschen hat, setzt, so bilden sich zahlreiche Krystallnadeln. Hat man zu viel Aethylsulfuret hinzugesetzt, so legt sich auf dem Boden eine klebrige Masse an, die aber durch Zusatz einer grösseren Menge Quecksilberchloridlösung krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol

---

1) Loir (1853), Compt. rend. XXXVI. p. 195; Journ. für prakt. Chem. LIX. p. 496; Pharm. Centralbl. 1853 p. 487.

gereinigt, hat sie folgende Eigenschaften: Farblos, stark lichtbrechend, von sehr unangenehmem Geruche, bei 90° zu einer farblosen, krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit schmelzbar. Durch langsames Verdunsten der Lösungen in Alkohol und Holzgeist erhält man schiefe, rhombische Prismen mit Winkeln von 77° 12′ und 103° 40′; der Winkel an der Basis auf zwei benachbarte Flächen 73° 10′.

Beim Erhitzen der Krystalle in einem Röhrchen bleibt ein Rückstand von Kohle, es entweichen metallisches Quecksilber und dicke, weisse, übelriechende Dämpfe. Diese Dämpfe, wenn man sie verbrennt, färben die Flamme grün und geben schweflige Säure und Salzsäure. An der Luft zersetzen sich die Krystalle nach und nach und geben Aethylsulfuret aus.

Schwefelwasserstoff zersetzt die Verbindung unter Abscheidung von Aethylsulfuret, leitet man trocknes Schwefelwasserstoffgas über die Krystalle, so entweichen reichlich Salzsäure und Aethylsulfuret.

Salpetersäure greift bei gewöhnlicher Temperatur die Krystalle an; die zurückbleibende Flüssigkeit enthält keine Schwefelsäure. Durch siedende Schwefelsäure werden die Krystalle unter Schwärzung zersetzt; durch Kali und Kalk werden sie gelb gefärbt. Eine ätherische Lösung der Krystalle giebt mit Ammoniak Mercurammoniumchlorür.

Die *Platinverbindung*, $C_8 H_{10} S_2$, $Pt Cl_2$ bildet sich unter denselben Umständen, wie die vorhergehende Verbindung, und erscheint in kleinen, orangegelben Nadeln; die bei 108° schmelzen, im Schälchen erhitzt, mit grüner, stark russender Flamme verbrennen und einen Rückstand von Platin lassen. Kalisalze werden durch die weingeistige Lösung dieses Körpers niedergeschlagen.

§ 796. **Aethylbisulfuret**[1], Zweifach-Schwefeläthyl, Thialöl, $C_8 H_{10} S_2$. Es bildet sich bei der Einwirkung von äthylschwefelsauren Salzen auf Zweifach- oder Mehrfach-Schwefelkalium, sowie bei der trocknen Destillation einiger Aethylsulfurete.

---

1) Zeise (1834), Poggend. Annal. XXXI. p. 371; Morin, Biblioth. univers. de Genève, 1839, Nov. 1850; Poggend. Annal. XLVIII. p. 483; Journ. für prakt. Chem. XIX. p. 417; Löwig, Poggend. Annal. XXXVII. p. 550; Löwig und Weidmann, ibid. XLIX. p. 326; Cahours, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XVIII. p. 263.

Man destillirt ein Gemenge von 2 Th. Kaliumpentasulfuret mit 3 Th. äthylschwefelsaurem Kali, was in einem gleichen Gewicht Wasser zertheilt ist, bis der Rückstand der Retorte dick zu werden beginnt; sodann setzt man eine neue Portion Wasser hinzu und destillirt nochmals, so lange als man Aethylbisulfuret erhält. Nachdem man es mit Wasser geschüttelt hat, wird es rectificirt und über Chlorcalcium getrocknet. Es ist einleuchtend, dass bei dieser Reaction das Kaliumpentasulfuret zuerst in Bisulfuret übergeht; in der That findet sich in dem Rückstand freier Schwefel. Wenn man das rohe Product rectificirt, so erhält man gegen das Ende eine wenig flüchtige, gelbliche Flüssigkeit, welche Aethyltrisulfuret zu sein scheint (Cahours).

Das Aethylbisulfuret ist eine farblose Flüssigkeit von lauchartigem, sehr widrigem Geruche. Es verändert sich nicht an der Luft, wirkt nicht auf Pflanzenfarben, löst sich sehr wenig in Wasser und ist leicht löslich in Alkohol und Aether.

Sein spec. Gewicht ist im flüssigen Zustande dem des Wassers gleich. Im reinen Zustande siedet es bei 151°. Seine Dampfdichte = 4,27.

Es brennt mit blauer Flamme unter Entwickelung von schwefliger Säure.

Mit Quecksilberoxyd verbindet es sich langsam zu einer gelben Masse; seine alkoholische Lösung giebt mit Quecksilberchlorid einen weissen, mit essigsaurem Bleioxyd einen gelblichen, flockigen Niederschlag.

Concentrirte Schwefelsäure zersetzt es in der Wärme unter Entwickelung von schwefliger Säure; durch Kalilösung wird es ebenfalls angegriffen.

Beim Sieden mit Salpetersäure verwandelt es sich in äthylschweflige Säure.

Wenn man nach Löwig eine weingeistige Lösung von Oxaläther mit einer weingeistigen Lösung von Kaliumpentasulfuret mischt, so fällt eine weisse, schmelzbare, in Alkohol leicht lösliche Substanz von zuckerartigem Geschmack nieder, die mit blauer Flamme unter Verbreitung von Dämpfen von schwefliger Säure verbrennt. Löwig hält diese Substanz für Aethylpentasulfuret, $C_8H_{10}S_{10} = C_4H_5S_5, C_4H_5S_5$.

Schwefligsaure Aethyloxydverbindungen.

§ 797. Unter dem Einflusse oxydirender Agentien nehmen die Aethylsulfurete Sauerstoff auf und verwandeln sich in äthyl-schweflige Säure. Schwefelsaures Aethyloxyd wird vermittelst Alkohol und Chlorschwefel dargestellt.

Aethyl-Schweflige Säure $C_4 H_6 S_2 O_6 = \left.\begin{matrix} C_4 H_5 O \\ H O \end{matrix}\right\} S_2 O_4$,

Chlorure éthyl-sulfureux $C_4 H_5 Cl S_2 O_4 = \left.\begin{matrix} C_4 H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\} S_2 O_4$.

Schwefligsaures Aethyloxyd $C_8 H_{10} S_2 O_6 = \left.\begin{matrix} C_4 H_5 O \\ C_4 H_5 O \end{matrix}\right\} S_2 O_4$.

§ 798. Aethyl-Schweflige Säure [1]), Aethylunterschwefelsäure, Sulfäthylschwefelsäure, $C_4 H_6 S_2 O_6$. Wenn man Salpetersäure von 1,23 spec. Gewicht auf Mercaptan einwirken lässt und das Gemenge etwas erwärmt, so findet heftige Einwirkung statt: es entwickeln sich salpetrige Dämpfe in grosser Menge und es bildet sich ein Oel, das schwerer als Wasser ist; auf dieses Oel lässt man die Salpetersäure einwirken, so lange als dasselbe noch angegriffen wird [2]). Man dampft im Wasserbade ab, um die überschüssige Sal-

---

1) Löwig und Weidmann (1839), Poggend. Ann. XLVII. 153; XLIX. p. 329; H. Kopp, Ann. der Chemie und Pharm. XXXV. p. 346; Muspratt, ibid. LXV. p. 251; Laurent, Journ. für prakt. Chem. LI. p. 242.

2) Das schwere Oel (*schwefligsaures Schwefeläthyl*), welches man zuerst bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Mercaptan erhält, hat ein spec. Gewicht von 1,24, siedet zwischen 130—140°; destillirt mit Wasser unverändert über; zersetzt sich aber, wenn man es allein destillirt, unter Hinterlassung von poröser Kohle. Die von Löwig, Weidmann und Kopp ausgeführten Analysen stimmen nicht überein:

	Löwig u. Weidmann.		*H. Kopp.*
Kohlenstoff	31,58	31,15	31,12
Wasserstoff	5,26	6,49	6,46
Schwefel	42,11	41,52	46,56—47,84.

Die Formel $C_8 H_{10} S_4 O_4$ verlangt 31,17 Kohlenstoff, 6,49 Wasserstoff und 41,56 Schwefel.

Mit Kali digerirt, giebt das Oel Aethylbisulfuret, Alkohol, der durch Destillation abgeschieden werden kann, und ein Salz, welches Löwig und Weidmann *bisulfosulfacetylsaures Kali* nennen, und welchem sie die Formel $C_4 H_5 S_4 O_7, 2 K O$ geben. Dieses Salz gab bei der Analyse:

petersäure auszutreiben, behandelt den Rückstand mit kohlensaurem Bleioxyd und concentrirt die filtrirte Flüssigkeit; nachdem das Salz krystallisirt ist, zersetzt man seine Lösung durch Schwefelwasserstoff. Der filtrirte Theil wird von Neuem im Wasserbade abgedampft.

Die äthyl-schweflige Säure wird auch durch Einwirken von Salpetersäure auf Schwefelcyanäthyl (§ 248, Bd. I., Seite 590) erhalten [1]). Im Anfange tritt sehr heftige Reaction ein, wobei salpetrige Säure, Stickoxyd und Kohlensäure entweichen, und Schwefelsäure gebildet wird. Wendet man bei der Darstellung verdünnte Salpetersäure an, so lassen sich in der Flüssigkeit nur Spuren von Schwefelsäure nachweisen. Nachdem das Destillat 4—5 Mal cohobirt worden ist, dampft man es in einer Porzellanschale bis zum vollständigen Entweichen aller Salpetersäure ab. Der Rückstand hat das spec. Gewicht des Vitriolöls und einen widrigen, lauchartigen Geruch. Sie mischt sich leicht mit Wasser und wird in solcher Verdünnung mit kohlensaurem Baryt gesättigt. Bei langsamem Verdunsten der filtrirten Flüssigkeit erhält man grosse Krystalle von äthyl-schwefligsaurem Baryt. Man löst dieselben in Wasser und setzt absoluten Weingeist, worin sie unlöslich sind, dazu, löst die ausgeschiedenen Krystalle nochmals und reinigt sie durch Umkrystallisiren. Dieses Barytsalz zerlegt man mittelst Schwefelsäure, sättigt die hierbei entstehende Lösung mit kohlensaurem Bleioxyd, filtrirt vom überschüssigen kohlensauren Bleioxyd und dem entstandenen schwefelsauren Bleioxyd ab und zerlegt das Bleisalz durch Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelblei abfiltrirte und im Wasserbade eingedampfte Flüssigkeit hinterlässt reine Säure.

Die äthyl-schweflige Säure wird auch durch Behandeln von

Kohlenstoff	10,82
Wasserstoff	2,53
Schwefel	25,12
Kali	38,48

Dieses Salz ist zerfliesslich und in Alkohol löslich. Es fällt Blei-, Kupfer- und Silbersalze nicht, wohl aber Quecksilberchlorid weiss und salpetersaures Quecksilberoxydul schwarz.

1) Muspratt (1848), Ann. der Chem. und Pharm. LXV. p. 251; Pharm. Centralblatt 1848 p. 273; Liebig und Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 687.

Schwefelcyanäthyl mit einem Gemenge von Salzsäure und chlorsaurem Kali erhalten.

Sie ist ein Oel von 1,30 spec. Gewicht, in welchem sich, besonders in der Kälte, klare Krystalle bilden; sie ist geruchlos und besitzt einen stark sauren, sehr unangenehmen, an den Geruch des Phosphorwasserstoffs erinnernden Geschmack. Sie löst sich in allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol und zieht selbst Feuchtigkeit aus der Luft an.

Sie erträgt eine hohe Temperatur, ohne sich zu zersetzen; in höherer Temperatur entweichen zuerst Dämpfe von Schwefelsäure, zuletzt schweflige Säure.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat erhält man ein Product, aus welchem Salzsäure und Schwefelsäure reichliche Mengen von schwefliger Säure entwickeln.

§ 799. Die äthyl-schwefligsauren Salze, $C_4H_5MS_2O_6$ sind lösliche Salze von unangenehmem Geschmacke, die sich erst bei starker Hitze unter Schwärzung zersetzen; sie liefern dabei stinkende, schwefelhaltige, flüchtige Producte, welche mit violetter Flamme unter Bildung von schwefliger Säure verbrennen und mit Kohle gemengtes Schwefelmetall als schwarze mehr oder weniger pyrophorische Masse hinterlassen.

Das *Ammoniaksalz* wird durch Sättigen der Säure mit Ammoniak und Concentriren der Flüssigkeit durch Abdampfen erhalten. Es krystallisirt in breiten Blättern oder Tafeln, die an der Luft zerfliessen und sich leicht in Alkohol lösen.

Das *Kalisalz*, $C_4H_5KS_2O_6$ (bei 120°) durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Kali oder durch Zersetzen des Barytsalzes mit einer entsprechenden Menge von schwefelsaurem Kali erhalten, setzt sich aus der siedend gesättigten Lösung in farblosen, undurchsichtigen, blättrigen Krystallen ab, die sich leicht in Wasser und heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol lösen, und sich aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung zum grössten Theile in seideglänzenden Blättchen wieder abscheiden. Bei 120° verliert dieses Salz in einem trocknen Luftstrom 6,75 Proc. Wasser; bei stärkerem Erhitzen wird es braun, schäumt auch unter Entwickelung stinkender, schwefelhaltiger Producte und hinterlässt ein Gemenge von Schwefel und Schwefelkalium.

Das *Natronsalz*, $C_4 H_5 Na S_2 O_6 + x$ Aq. bildet zerfliessliche, in kaltem Alkohol wenig, in heissem Alkohol leichter lösliche Krystalle. Sie lassen sich nicht unzersetzt schmelzen.

Das *Barytsalz*, $C_4 H_5 Ba S_2 O_6 +$ Aq. ist so leicht löslich, dass es nur durch langsames Verdunsten einer concentrirten Lösung in schönen, schiefen, rhombischen Prismen erhalten werden kann. Es enthält 5 Proc. Krystallwasser, die es bei 100° vollständig verliert; es ist leicht löslich in gewöhnlichem Alkohol und Wasser, nicht löslich aber in absolutem Alkohol, welcher es aus seiner wässrigen Lösung in weissen Krystallflocken fällt. Bei der trocknen Destillation giebt es stinkende Producte und hinterlässt einen kohligen, stark pyrophorischen Rückstand. Mit Kali zusammengeschmolzen, entwickelt sich auf Zusatz von Säure schweflige Säure, während unlöslicher, schwefelsaurer Baryt zurückbleibt.

Das *Kalksalz*, $C_4 H_5 Ca S_2 O_6$ (bei 100°) wird durch Sättigen der wässrigen Säure mit kohlensaurem Kalk in farblosen, luftbeständigen, dem Barytsalze ähnlichen, im Wasser und Alkohol leicht löslichen Krystallen erhalten.

Das *Magnesiasalz* krystallisirt beim Erkalten in Säulen, welche ihr Krystallwasser in der Wärme verlieren und sich leicht in Wasser und Alkohol auflösen.

Das *Zinksalz* wird durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Zink dargestellt; es bildet dendritisch vereinigte undeutliche Krystalle, welche in trockner Luft verwittern, in feuchter Luft Wasser anziehen und sich auch in Alkohol lösen. Bei 120° verliert das Salz 8,72 Proc. und bei 180° im Ganzen 22,96 Proc. = 5 At. Wasser. Das bei 180° getrocknete Salz enthält noch 3 At. Wasser.

Das *Kupfersalz*, $C_4 H_5 Cu S_2 O_6 + 5$ Aq., mittelst kohlensaurem Kupferoxyd und äthyl-schwefliger Säure dargestellt, bildet in Wasser und Alkohol lösliche, durchsichtige, hellblaue Krystalle, welche bei 120° 10,0 Proc. = 2 At. Krystallwasser verlieren.

Das *Eisenoxydulsalz* wird durch Auflösen von metallischem Eisen in einer concentrirten und siedenden Lösung der Säure dargestellt; es bildet farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, säulenförmige Krystalle.

Das *Manganoxydulsalz*, durch Sättigen einer Lösung der

Säure mit kohlensaurem Manganoxydul in der Wärme erhalten, bildet farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Säulen.

Das *Bleisalz*, $C_4H_8PbS_2O_6$ (bei 100°), mittelst kohlensaurem Bleioxyd und Säure dargestellt, krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung in schönen, farblosen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Tafeln. Bei der trocknen Destillation bläht es sich auf und hinterlässt einen Rückstand von Schwefelblei und schwefelsaurem Bleioxyd.

Das *Silbersalz*, $C_4H_5AgS_2O_6$, durch Sättigen der wässrigen, siedenden Säure mit kohlensaurem Silberoxyd erhalten, krystallisirt beim Erkalten in farblosen, in Wasser und Alkohol löslichen Tafeln.

§ 800. *Chlorure éthyl-sulfureux* [1], $C_4H_5ClS_2O_4$. Man erhält diese Verbindung leicht durch Destillation von äthyl-schwefligsaurem Natron mit überschüssigem Phosphoroxychlorür. Sie ist eine farblose, schwach rauchende, in Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit von 1,357 spec. Gewicht bei 22,5° und 171° Siedepunkt. Durch Aetzkali wird sie in ein Gemenge von äthyl-schwefligsaurem Natron und Chlorkalium verwandelt.

§ 801. Schwefligsaures Aethyloxyd [2], schwefligsaurer Aether, $C_8H_{10}S_2O_6$. Zur Darstellung dieses Aethers setzt man absoluten Alkohol so lange zu Chlorschwefel, als sich unter starker Erhitzung Schwefel niederschlägt und salzsaures Gas entwickelt; darauf destillirt man bei gewechselter Vorlage, das, was zwischen 150 und 170° übergeht, ist der schwefligsaure Aether.

Er ist eine wasserhelle, farblose Flüssigkeit von eigenthümlich ätherischem, etwas an Pfeffermünze erinnerndem Geruche, von 1,085 spec. Gewicht bei 16°; der Siedepunkt ist bei 160°. Er löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether; Wasser fällt ihn aus dieser Lösung und zersetzt ihn nach und nach. Seine Dampfdichte = 4,78.

Der schwefligsaure Aether wird durch Chlor bedeutend angegriffen; unter dem Einflusse des Sonnenlichtes erhält man Krystalle von Kohlensesquichlorür C_4Cl_6, sowie eine stark rauchende Flüssig-

---

1) Gerhardt und Chancel (1852), Compt. rend. XXXV. p. 691; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 434.

2) Ebelmen und Bouquet (1845), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XVII. p. 66; Journ. für prakt. Chem. XXXVIII. p. 223.

keit, welche Trichloracetylchlorür (übergechlortes Aldehyd) und Chlorsulfuryl (Chlorschwefelsäure $S\,Cl\,O_2$) enthält.

Schwefelsaure Aethyloxydverbindungen.

§ 802. Die Verbindungen der Schwefelsäure mit Aethyloxyd lassen sich durch folgende Formeln ausdrücken:

Aethyl-Schwefelsäure $C_4\,H_6\,S_2\,O_8 = \left.\begin{matrix}C_4\,H_5\,O\\ H\,O\end{matrix}\right\}S_2\,O_6$,

Schwefelsaures Aethyloxyd $C_8\,H_{10}\,S_2\,O_8 = \left.\begin{matrix}C_4\,H_5\,O\\ C_4\,H_5\,O\end{matrix}\right\}S_2\,O_6$.

§ 803. Aethyl-Schwefelsäure [1]), Aetherschwefelsäure, Weinschwefelsäure, Schwefelweinsäure, Oenothionsäure, $C_4\,H_6\,S_2\,O_8$. Wenn man concentrirte Schwefelsäure zu absolutem Alkohol setzt, so erwärmt sich die Flüssigkeit und man erhält ein Gemenge von Aethyl-Schwefelsäure, verdünnter Schwefelsäure und unverändertem Alkohol. Die Gegenwart der Aethyl-Schwefelsäure wird an den löslichen Baryt-, Kalk- und Bleisalzen erkannt, die man durch Sättigen des Productes mit den entsprechenden kohlensauren Salzen erhält.

Zur Darstellung der äthyl-schwefelsauren Salze mischt man ungefähr gleiche Theile concentrirter Schwefelsäure und absoluten Alkohols und erhitzt das Gemenge im Wasserbade. Man verdünnt mit Wasser, sättigt mit kohlensaurem Baryt, trennt durch ein Filter das unlösliche, schwefelsaure Salz, und dampft das Filtrat bei gelinder Wärme zum Krystallisiren ab. Man erhält die Aethyl-Schwefelsäure durch Zersetzen des äthyl-schwefelsauren Baryts mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure, oder auch durch Zersetzen des

---

1) Dabit (1800), Ann. de Chim. XXXIV. p. 300; XLIII. p. 101; Sertürner, Gilbert's Annal. LX. p. 53; LXIV. p. 67; A. Vogel, ibid. LXIII. p. 81; Gay-Lussac, Ann. de Chim. et de Phys. XIII. p. 76; Gilbert's Annal. LXX. p. 403; Hennel, Phil. Transact. 1826 p. 240; 1828 p. 365; Dumas und Boullay, Ann. de Chim. et de Phys. XXXVI. p. 300; Poggend. Annal. XII. p. 99; Sérullas, Ann. de Chim. et de Phys. XXXIX. p. 153; Poggend. Annal. XV. p. 20; Liebig und Wöhler, Ann. der Chem. und Pharm. I. p. 37; Liebig, ibid. XIII. p. 27; Magnus, ibid. VI. p. 52; Marchand, Poggend. Annal. XXVIII. p. 454; XXXII. p. 345; XLI. p. 595.

äthyl-schwefelsauren Bleioxydes durch Schwefelwasserstoff. Die filtrirte Flüssigkeit wird im leeren Raume abgedampft.

Man kann die äthyl-schwefelsauren Salze auch darstellen, indem man Aetherdämpfe in bis auf 100° erhitzte concentrirte Schwefelsäure leitet, und die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wie vorher mit kohlensaurem Salz sättigt.

Wenn man die Schwefelsäure mit einem Atom Wasser verdünnt $= SO_3, HO + Aq.$, so verliert sie die Fähigkeit, in der Kälte den Alkohol in Aethyl-Schwefelsäure überzuführen; da bei der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure für jedes Molekül Säure ein Molekül Wasser eliminirt wird, so ist es klar, dass bei einem einfachen Gemenge von concentrirter Säure mit Alkohol, nicht alle Säure sich verbinden kann, so verwandelt sich nach Magnus[1]) nur die Hälfte der Schwefelsäure in Aethyl-Schwefelsäure. Aus diesem Umstande erklärt sich, warum, wenn man ein Gemenge von Alkohol und concentrirter Schwefelsäure bis auf 100° (d. h. auf eine Temperatur erhitzt, bei welcher sich noch kein Aether bildet) erhitzt, man in dem Destillat keinen absoluten Alkohol, sondern stets sehr wasserhaltigen findet.

Nach Millon[2]) bewirkt die Zeit bei der Bildung der Aethyl-Schwefelsäure dasselbe, wie die Wärme. Wenn man 1 At. concentrirte Schwefelsäure SO_3, HO mit 1 At. wasserfreiem Alkohol $C_4H_6O_2$ oder wasserhaltigem Alkohol $C_4H_6O_2 + HO$ mischt und dabei jede Temperaturerhöhung des Gemisches vermeidet, so findet anfänglich keine Verbindung statt; mit der Zeit aber enthält das Gemisch bei 10—15° Aethyl-Schwefelsäure bis zu 77 Proc. der angewendeten Schwefelsäure. Diese Umwandelung geht in einigen Minuten vor sich, wenn man das Gemisch im Wasserbade erhitzt; sie ist augenblicklich, wenn man den Alkohol auf einmal in die Schwefelsäure giesst, so dass bedeutende Erhitzung stattfindet. Ein Gemenge von 2 At. Alkohol und 1 At. Säure verhält sich auf dieselbe Weise, und gestattet durch Abkühlen noch leichter die Bildung der Aethyl-Schwefelsäure zu vermeiden. Wenn man aber 1 At. Alkohol und 2 At. Säure anwendet, so bildet sich stets Aethyl-Schwefelsäure; die

---

1) Magnus, Poggend. Annal. XXVII. p. 274; Mitscherlich, Ann. de Chim. et de Phys. (3) VII. p. 8.

2) Millon, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XIX. p. 227.

Quantität der letzteren ist immer die nämliche (54 Proc. der angewendeten Schwefelsäure), mag man das Gemisch sich selbst überlassen, oder erhitzen, oder durch ein Frostgemisch abkühlen. Die Quantität wird selbst bei Anwendung einer Wärme von 100° nicht vermehrt.

Die im leeren Raume concentrirte Aethyl-Schwefelsäure erscheint als wasserhelle, syrupdicke Flüssigkeit von sehr saurem Geschmack. Sie löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol und Wasser; in Aether ist sie nicht löslich.

Mit der Zeit verändert sie sich. Wenn man die concentrirte Säure erwärmt, so bildet sich Aether und verdünnte Schwefelsäure; bei stärkerer Hitze wird sie unter Entwickelung von ölbildendem Gase und schwefliger Säure verkohlt. Mit Wasser verdünnte Säure regenerirt in der Siedehitze Alkohol und Schwefelsäure.

Durch Schwefelsäure und Salpetersäure wird sie in der Wärme zersetzt.

Das *Elixir acidum Halleri* der Apotheker enthält Aethyl-Schwefelsäure.

§ 804. Die äthyl-schwefelsauren Salze, $C_4H_5MS_2O_8$ sind löslich in Wasser, gewöhnlich perlmutterglänzend und fett anzufühlen. Sie zersetzen sich bei der trocknen Destillation und geben ölbildendes Gas, schweres Weinöl (welches höchst wahrscheinlich ein Gemenge von schwefelsaurem Aethyloxyd mit ölartigen Kohlenwasserstoffen ist), Wasser, Kohlensäure und schweflige Säure, und hinterlassen mit Kohle gemengtes schwefelsaures Salz. Im trocknen Zustande mit Kalihydrat destillirt, geben sie Alkohol; im trocknen Zustande mit Schwefelsäure, die mit $^1/_4$ Wasser versetzt worden ist, destillirt, liefern sie ein Gemenge von Alkohol und Aether.

Ihre wässrige Lösung wird beim Sieden zersetzt. Wenn man zu der Lösung von äthyl-schwefelsaurem Kali einige Tropfen Kali setzt, so wird diese Zersetzung vollständig verhindert (Kolbe).

Die äthyl-schwefelsauren Salze bilden durch doppelte Zersetzung mit Schwefelalkalimetallen, oxalsauren Alkalien etc., andere Aethylverbindungen.

Das *Ammoniaksalz*, $C_4H_5(NH_4)S_2O_8$ bildet wasserfreie, bei 62° schmelzende Krystalle, die leicht zerfliessen und sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösen. Man erhält sie aus äthyl-schwefel-

saurem Baryt oder Bleioxyd und kohlensaurem Ammoniak, oder aus äthyl-schwefelsaurem Kalk und oxalsaurem Ammoniak.

Das *Kalisalz*, $C_4 H_5 K S_2 O_8$ krystallisirt wasserfrei leicht in grossen Tafeln oder farblosen, dem chlorsauren Kali sehr ähnlichen Schuppen, die zugleich süss und salzig schmecken, sich in absolutem Alkohol und in Aether nicht lösen und sich an der Luft nicht verändern. Sie lösen sich in 0,8 Th. Wasser von 17° und zerfliessen an der feuchten Luft.

Das *Natronsalz*, $C_4 H_5 Na S_2 O_8 + 2$ Aq. krystallisirt in hexagonalen Tafeln, die in warmer Luft zerfallen und 10,78 Proc. Krystallwasser enthalten. Es schmilzt bei + 86° zu einer farblosen Flüssigkeit; das wasserfreie Salz schmilzt nicht und zersetzt sich über 100°; letzteres löst sich in 0,61 Th. Wasser von 17° und ist noch leichter zerfliesslich als das Kalisalz.

Das *Lithionsalz*, $C_4 H_5 Li S_2 O_8 + 2$ Aq. bildet zerfliessliche Krystalle.

Das *Barytsalz*, $C_4 H_5 Ba S_2 O_8 + 2$ Aq. bildet schöne, an der Luft unveränderliche, rhombische Prismen. Es enthält 8,48 Proc. Krystallwasser, die es im leeren Raume verliert; das wasserfreie Salz verändert sich bei 100° nicht, das wasserhaltige Salz zersetzt sich aber bei dieser Temperatur etwas. Das wasserhaltige Salz löst sich in 0,92 Th. Wasser von 17° auf; es löst sich auch in gewöhnlichem Alkohol.

Wenn man die wässrige Lösung des Barytsalzes sieden lässt, so trübt sie sich, wird sauer und setzt schwefelsauren Baryt ab; wenn man den Niederschlag entfernt und die filtrirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt sättigt, so erhält man *parathionsauren Baryt* (§ 805), welcher mit dem äthyl-schwefelsauren Salze isomer ist.

In einem verschlossenen Gefässe bis auf 250° mit Ammoniak erhitzt, scheint der äthyl-schwefelsaure Baryt Aethylamin zu bilden [1]).

Das *Strontiansalz*, $C_4 H_5 Sr S_2 O_8$ bildet wasserfreie, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Das *Kalksalz*, $C_4 H_5 Ca S_2 O_8 + 2$ Aq. bildet länglich vierseitige Tafeln mit zugeschärften Ecken, die sich an der Luft nicht verändern und 11,0 Proc. Krystallwasser enthalten, welches sie im leeren Raume, sowie bei 80° abgeben. 1 Th. Salz löst sich in 1 Th.

---

1) Berthelot, Compt. rend. XXXVI. p. 1099; XXXVII. p. 1.

Wasser von 8°, in 0,8 Th. von 17°, in 0,63 Th. von 30° und in allen Verhältnissen in siedendem Wasser. Alkohol löst es schwieriger als Wasser; in Aether ist es nicht löslich. Das trockne Salz beginnt bei 120° sich zu zersetzen.

Das *Magnesiasalz*, $C_4 H_5 Mg S_2 O_8 + 4$ Aq. bildet in Wasser leicht lösliche, in Alkohol und Aether unlösliche Krystalle, welche 20,8 Proc. Krystallwasser enthalten, dessen eine Hälfte bei 80° fortgeht, während die andere bei 90° entweicht.

Das *Thonerdesalz* ist gummiartig und zerfliesslich.

Das *Zinksalz*, $C_4 H_5 Zn S_2 O_8 + 2$ Aq. bildet dicke, farblose Tafeln, die sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether lösen.

Das *Kadmiumsalz*, $C_4 H_5 Cd S_2 O_8 + 2$ Aq. erscheint in langen, wasserhellen Prismen, die sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether lösen und ihr Krystallwasser im leeren Raume verlieren.

Das *Nickeloxydulsalz*, $C_4 H_5 Ni S_2 O_8 + 2$ Aq. bildet grüne, körnige, leicht lösliche Krystalle.

Das *Kobaltoxydulsalz*, $C_4 H_5 Co S_2 O_8 + 2$ Aq. bildet dunkelrothe, luftbeständige Krystalle, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether lösen.

Das *Kupfersalz*, $C_4 H_5 Cu S_2 O_8 + 4$ Aq. krystallisirt in schön blauen, quadratischen Säulen oder Tafeln, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether lösen.

Das *Eisenoxydulsalz* erscheint in grünlichen, leicht veränderlichen Prismen, wenn man Eisen in Aethylschwefelsäure auflöst. Das *Eisenoxydsalz* krystallisirt schwierig in gelben, zerfliesslichen, in Wasser und Alkohol löslichen, in Aether unlöslichen Tafeln. Man erhält es durch Auflösen von Eisenoxyd in Aethyl-Schwefelsäure.

Das *Manganoxydulsalz*, $C_4 H_5 Mn S_2 O_8 + 4$ Aq. bildet morgenrothe Tafeln, die sich an der Luft nicht verändern, sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether lösen.

Das *Uranoxydulsalz* krystallisirt nur schwierig und zerfliesst leicht. Das *Uranylsalz* bildet eine gelbe Masse, die sich schon bei 60—70° zersetzt.

Das *Bleisalz*, $C_4 H_5 Pb S_2 O_8 + 2$ Aq. krystallisirt in farblosen, durchsichtigen Tafeln, die sauer reagiren, und sich sehr leicht in Wasser und Alkohol lösen. Es enthält 7,28 Proc. Krystallwasser,

das schon im leeren Raume, sowie beim Erwärmen fortgeht. Die Krystalle verändern sich mit der Zeit.

Wenn man die Lösung dieses Salzes mit frisch gefälltem Bleioxyd digerirt, so erhält man ein nicht krystallisirbares, in Wasser und Alkohol lösliches *basisches Salz*, $C_4 H_8 Pb S_2 O_8$, PbO. Wenn man das neutrale Bleisalz mit Ammoniak übersättigt, die Flüssigkeit abdampft und den Rückstand wieder mit Wasser aufnimmt, so erhält man beim Abdampfen der Lösung Blättchen, welche Bleioxyd und Ammoniak enthalten.

Das *Silbersalz*, $C_4 H_5 Ag S_2 O_8 + 2$ Aq. bildet glänzende, in Wasser und Alkohol lösliche Blättchen, welche ihr Krystallwasser erst bei einer Temperatur abgeben, bei welcher das Salz zersetzt wird.

Das *Quecksilberoxydsalz* ist sehr veränderlich und zerfliesslich.

§ 805. Mit der Aethyl-Schwefelsäure isomere Säuren. Man kennt mehrere solcher Verbindungen.

α) Isäthionsäure. Ist schon § 764 beschrieben worden.

β) Parathionsäure [1]. Man kennt nur ihr Barytsalz.

Wenn man eine Lösung von äthyl-schwefelsaurem Baryt sieden lässt, so trübt sie sich, wird sauer und scheidet schwefelsauren Baryt ab. Wenn man den Niederschlag entfernt und die filtrirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt sättigt, so erhält man ein krystallisirbares Barytsalz, dessen Zusammensetzung bei 100° genau die des äthylschwefelsauren Baryts ist. Dieses neue Salz wird beim Sieden seiner Lösung nicht zersetzt. Beim Glühen bläht es sich nicht auf wie das isäthionsaure Salz, es giebt aber Dämpfe ab von schwerem Weinöl, entzündet sich und brennt ruhig fort.

γ) Althionsäure [2]. Diese Säure bildet sich nach Regnault, wenn man Alkohol mit überschüssiger Schwefelsäure erhitzt, bis ölbildendes Gas sich zu entwickeln beginnt. Der Ueberschuss der Schwefelsäure ist hierbei unerlässlich. Man erhält diese Säure ferner durch Erhitzen von Aether mit Schwefelsäure bis auf 160—180°.

Magnus bemühte sich vergeblich, diese Säure darzustellen: er

---

1) Gerhardt, Compt. rend. des travaux de Chim. 1845 p. 176.

2) Regnault, Ann. de Chim. et de Phys. LXV. p. 98; Magnus, Poggend. Annal. XLVII. p. 523.

fand in den Rückständen von der Darstellung des ölbildenden Gases, nur Aethionsäure und Isäthionsäure und zuweilen auch Aethyl-Schwefelsäure.

Das *Ammoniaksalz* bildet zerfliessliche, in Wasser leicht lösliche Blättchen.

Das *Barytsalz*, $C_4 H_5 Ba S_2 O_8 + 2$ Aq. wird aus den Rückständen von der Darstellung des ölbildenden Gases (aus 6 Theilen Schwefelsäure und 1 Theil Alkohol), durch Verdünnen derselben mit Wasser und Sättigen der Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt dargestellt. Die Lösung des Barytsalzes kann selbst in der Siedehitze bis zu einem gewissen Punkte abgedampft werden; sodann muss man aber das Abdampfen bei mässiger Wärme oder besser im leeren Raume fortsetzen; ausserdem würde sich das Salz, ebenso wie das äthyl-schwefelsaure Salz zersetzen. Die Lösung beginnt erst zu krystallisiren, wenn sie Syrupdicke erlangt hat. Der althionsaure Baryt ist leichter löslich als der äthyl-schwefelsaure Baryt, und krystallisirt auch weit leichter. Bei zu schnellem Abdampfen bilden sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit und an den Wänden der Abdampfschale nur amorphe Krusten; beim freiwilligen Verdunsten aber erhält man kugelförmige Gruppen sehr feiner, strahlenförmiger Prismen. Dieses Salz ist luftbeständig; im leeren Raume verliert es 8,2 Proc. Krystallwasser. Seine Auflösung wird durch fortgesetztes Sieden zersetzt, wird sauer und scheidet viel schwefelsauren Baryt ab. Die mit kohlensaurem Baryt gesättigte Flüssigkeit bildet ein lösliches Salz.

Das *Kalksalz* krystallisirt nicht; seine Lösung erstarrt, bei gelinder Wärme abgedampft, vollständig zu einer Masse.

Das *Kupfersalz* ist blassgrün und krystallisirt in dünnen rhombischen Tafeln.

§ 806. Schwefelsaures Aethyloxyd[1]), Schwefeläther, $C_8 H_{10} S_2 O_8$. Dieser Körper bildet sich durch directe Verbindung von Aethyloxyd mit wasserfreier Schwefelsäure.

Man erhält diesen Aether nach folgendem Verfahren: Ein Kolben, der das Aethyloxyd enthält, wird mit einem Frostgemisch (Eis

---

1) Wetherill (1848), Ann. der Chem. und Pharm. LXVI. p. 117; Journ. für prakt. Chem. XLVI. p. 508; Pharm. Centralbl. 1848. p. 922; Liebig und Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 692.

und Kochsalz) umgeben, und in denselben mittelst des rechtwinklig gebogenen Retortenhalses wasserfreie Schwefelsäure eingeleitet, so wie sie sich beim langsamen Erhitzen von Nordhäuser Schwefelsäure entwickelt. Es ist hierbei nicht nöthig, den Hals der Retorte in die Flüssigkeit eintauchen zu lassen, da die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure vermöge ihrer Schwere niederfallen und sich allmälig mit dem Aethyloxyd verbinden. Die Flüssigkeit wird endlich syrupdick; man schüttelt sie alsdann mit ihrem gleichen Volumen Aether und der vierfachen Menge Wasser. Nachdem sich die Flüssigkeit in zwei Schichten getrennt hat, giesst man die obere, welche das schwefelsaure Aethyloxyd enthält, von der unteren Schicht, welche Aethyl-Schwefelsäure und Zersetzungsproducte derselben enthält, ab. Die ätherische Flüssigkeit wird mit Kalkmilch geschüttelt, um die schweflige Säure und die färbende Substanz zu entfernen; hierauf wird sie mit Wasser gewaschen, filtrirt und der Aether abdestillirt. Man bringt den ölartigen Rückstand aus der Retorte in eine Schale und wäscht ihn mit einer geringen Menge von Wasser, dessen letzte Antheile man sorgfältig mit Streifen von Fliesspapier entfernt, worauf die Schale zum Trocknen über Schwefelsäure in den luftleeren Raum gebracht wird.

Das schwefelsaure Aethyloxyd ist eine farblose, ölähnliche Flüssigkeit von pfeffermünzähnlichem Geruche und scharfem, in der Kehle Brennen erregenden Geschmacke. Es macht auf Papier Fettflecken, die nach einiger Zeit verschwinden. Es lässt sich nur schwierig ohne Zersetzung, am besten noch in einem Kohlensäurestrome destilliren. Sein spec. Gew. = 1,120. Bei 110—120° gehen Dämpfe über, sobald aber die Hitze auf 130—140° steigt, wird die Flüssigkeit schwarz, und zugleich tritt schweflige Säure und Alkohol auf, wozu bei stärkerem Erhitzen noch Alkohol kommt. Das Destillat ist vollkommen farblos, schwerer als Wasser und ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben.

Durch Chlor wird das schwefelsaure Aethyloxyd in der Kälte nicht zersetzt, obwohl dieses Gas davon absorbirt wird. Schwefelwasserstoffgas hat in der Kälte keine Wirkung. Kaliumsulfhydrat verwandelt es in Mercaptan und schwefelsaures Kali.

Das schwefelsaure Aethyloxyd löst sich in rauchender Salpetersäure, und wird durch Wasser wieder vollständig gefällt. Neutralisirt man darauf vollständig mit Kalilauge, so bildet sich beim Er-

hitzen Salpeteräther. Behandelt man die Substanz auf ähnliche Weise mit Salzsäure und Kali, so destillirt ein Oel über, das schwerer als Wasser ist und nach Aepfeln riecht.

Kalium greift es in der Kälte nicht an, beim Erwärmen wird es unter Feuererscheinung zersetzt, wobei unter anderen Producten auch Mercaptan auftritt.

Wenn man schwefelsaures Aethyloxyd mit Wasser erhitzt, so löst es sich auf und man erhält eine sehr saure Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit erhält als Zersetzungsproducte der Verbindung Aethyl-Schwefelsäure, Isäthionsäure, und als secundäres Product eine geringe Menge Methionsäure.

Das schwefelsaure Aethyloxyd absorbirt trocknes Ammoniak unter Erwärmen, ohne dabei Wasser oder Alkohol zu entwickeln. Das Product löst sich leicht in Wasser und Alkohol und hinterlässt beim Verdampfen Krystallblättchen von sulfäthamsaurem Ammoniak (§ 808):

$$\underbrace{2\,C_8H_{10}S_2O_8}_{\text{Schwefelsaures Aethyloxyd}} + 2\,NH_3 = \underbrace{C_{16}H_{22}(NH_4)NS_4O_{16}}_{\text{Sulfäthamsaures Ammoniak}}.$$

§ 807. Mit dem Namen *süsses* oder *schweres Weinöl* hat man einen ölartigen Körper bezeichnet, der schwerer ist als Wasser, und den man noch bisweilen in den Rückständen von der Bereitung des Aethers antrifft. Es ist von mehreren Chemikern aber stets mit verschiedenen Resultaten analysirt worden. Dieses Oel scheint nur ein Gemenge von schwefelsaurem Aethyloxyd mit Kohlenwasserstoffen, die mit dem ölbildenden Gase isomer sind, zu sein.

Wasser scheidet daraus in der That eine Flüssigkeit (*leichtes Weinöl, Aetherin, Aetherol*) ab, die dem ölbildenden Gase gleich zusammengesetzt ist, bei 280° siedet und ein spec. Gew. von 0,917 hat (Serullas). Dieser Siedepunkt würde der Formel $C_{32}H_{32}$ entsprechen. Bei — 35° setzt dieses Oel Krystalle ab, die bei 110° schmelzen und bei 260° sieden. In dem Wasser bleibt Aethyl-Schwefelsäure gelöst.

Man erhält das nämliche schwere Oel bei der trocknen Destillation der äthyl-schwefelsauren Salze; es bildet sich auch beim Erhitzen von Aether mit concentrirter Schwefelsäure, oder beim Zusammenbringen von Aether mit wasserfreier Schwefelsäure.

Die Weinöle, die man mit anderen Agentien, z. B. mit dem Chlorzink erhält, scheinen ebenfalls mit dem ölbildenden Gase homologe Kohlenwasserstoffe zu sein.

Ammoniakderivate des schwefelsauren Aethyloxydes.

§ 808. Sulfäthaminsäure[1]), Aethaminschwefelsäure, $C_{16} H_{23} N S_4 O_{16}$. Das schwefelsaure Aethyloxyd absorbirt Ammoniakgas unter Erwärmen (§ 806). Das hierdurch entstehende flüssige Product löst sich in Wasser und Alkohol leicht auf und bleibt dann nach dem Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure in blättrigen zusammenhängenden Krystallen zurück. Dieses Salz ist das sulfäthaminsaure Ammoniak, das vermittelst Bleioxyd in das Bleisalz verwandelt wird; aus dem Bleisalz scheidet man vermittelst Schwefelwasserstoff die Säure aus. Die Lösung der Sulfäthaminsäure kann man durch Abdampfen concentriren; beim Sieden jedoch zersetzt sie sich unter Abscheidung von freier Säure.

Das *Ammoniaksalz*, $C_{16} H_{22} (N H_4) N S_4 O_{16}$ ist an der Luft zerfliesslich und wird von Alkohol leicht gelöst, aber nicht von Aether. Es schmilzt unter 100° und verbrennt bei stärkerem Erhitzen mit wenig leuchtender Flamme und riecht dabei nach Aethylsulfuret.

Die Lösung ist gegen Pflanzenfarben neutral und von fadem Geschmack; sie fällt Metalloxydlösungen nicht.

In der Kälte entwickeln Alkalien daraus Ammoniak.

Wenn man Chlorbaryum und Salpetersäure zusetzt, so bildet sich kein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt; durch fortgesetztes Sieden trübt sich aber das Gemisch und scheidet schwefelsauren Baryt ab.

Wenn man feuchtes, sulfäthaminsaures Ammoniak bis auf 100° oder darüber erhitzt, so wird es sauer; die Lösung des Salzes wird sodann durch Barytsalze gefällt und enthält Schwefelsäure. Wenn man aus einer Lösung von sulfäthaminsaurem Ammoniak das Ammoniak durch Platinchlorid und Salzsäure fällt, und die überschüs-

---

1) Strecker (1850), Ann. der Chem. und Pharmac. LXXV. p. 46; Pharm. Centralbl. 1850. p. 617; Liebig und Kopp's Jahresber. 1850 p. 416.

siges Platinchlorid enthaltende Flüssigkeit im Wasserbade abdampft, so erhält man Krystalle von chlorplatinsaurem Aethylamin. Demnach zersetzt sich die Sulfäthaminsäure in der Wärme durch Säuren in Aethylamin, freie Schwefelsäure und andere noch nicht untersuchte Producte. Vielleicht bildet sich bei dieser Reaction Alkohol und Isäthionsäure, denn:

$$\underbrace{C_{16}H_{23}NS_8O_{16}}_{\text{Sulfäthaminsäure.}} + 4\,HO = \underbrace{C_4H_7N}_{\text{Aethylamin.}} + \underbrace{C_4H_6S_2O_4}_{\text{Isäthionsäure.}} + 2\,\underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol.}} + 2\,\underbrace{(SO_3,HO)}_{\text{Schwefelsäure.}}$$

Im Wasserbade mit Baryt abgedampft, hinterlässt das sulfäthaminsaure Ammoniak nur schwefelsauren Baryt.

Wenn man sulfäthaminsaures Ammoniak mit kohlensaurem Baryt oder mit Bleioxyd bis zur Austreibung von allem Ammoniak sieden lässt, und sodann mit Kali destillirt, so erhält man Aethylamin.

Das *Barytsalz* wird durch Sieden der wässrigen Lösung des Ammoniaksalzes mit kohlensaurem Baryt erhalten; es bleibt beim Abdampfen als leicht lösliche, schwierig krystallisirende Masse zurück.

Das *Bleisalz* wird durch Sieden des Ammoniaksalzes mit Bleioxyd und Entfernen des überschüssigen Bleioxydes durch einen Kohlensäurestrom dargestellt; es krystallisirt in Nadeln, die sich sehr leicht in Wasser und Weingeist, sehr schwer in absolutem Alkohol lösen.

Selenverbindungen des Aethyls.

§ 809. Die beiden folgenden Verbindungen repräsentiren Selenwasserstoff, in welchem der Wasserstoff theilweise oder gänzlich durch Aethyl ersetzt worden ist:

Aethyl-Selenwasserstoffsäure $C_4H_6Se_2 = \left.\begin{matrix} C_4H_5Se \\ HSe \end{matrix}\right\}$,

Aethylseleniür $C_8H_{10}Se_2 = \left.\begin{matrix} C_4H_5Se \\ C_4H_5Se \end{matrix}\right\}$,

Aethyl-Selenwasserstoffsäure[1]), Aethyl-Selenhydrat,

---

1) Woehler u. Siemens (1847), Ann. der Chem. u. Pharm. LXI. p. 360; Journ. für prakt. Chem. XL. p. 503; Pharm. Centralbl. 1847 p. 663; Liebig und Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 684.

Selenmercaptan, $C_4 H_6 Se_2$. Man stellt diesen Körper durch Destillation von äthyl-schwefelsaurem Kalk mit Kaliumselenhydrat dar. Es geht eine gelbe, stinkende Flüssigkeit über, die man über Chlorcalcium trocknet und dann rectificirt. Es destilliren zwei Flüssigkeiten über, die flüchtigste ist das Aethyl-Selenhydrat, die bei höherer Temperatur überdestillirende ist das Aethylseleniür.

Das Selenmercaptan ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von höchst widrigem Geruche. Es ist schwerer als Wasser und darin unlöslich; es siedet weit unter 100°. Es brennt mit satt hellblau gefärbter Flamme unter dicken, weissen und rothen Nebeln von seleniger Säure und Selen.

Es verbindet sich ebenso wie das gewöhnliche Mercaptan unter Erhitzen mit Quecksilberoxyd und bildet eine gelbe, leicht schmelzbare, in siedendem Alkohol lösliche Substanz, die sich aus dieser Lösung beim Erkalten amorph abscheidet. Auch giebt die weingeistige Lösung des Selenmercaptans mit Quecksilberchlorid einen dicken, gelben Niederschlag.

§ 810. Aethylseleniür[1]), Selenäthyl, Selenwasserstoffäther, $C_8 H_{10} Se_2$. Wenn man in einer Retorte feingepulvertes Selenkalium mit Oxaläther gemengt einige Stunden gelinde erwärmt und hierauf destillirt, so erhält man eine Flüssigkeit, welche dem Schwefeläthyl ähnlich riecht und schmeckt und beim Anzünden mit Rettiggeruch und unter Absatz von Selen verbrennt.

Man erhält diese Verbindung auch durch Destillation von Selenkalium mit einer wässrigen Lösung von äthyl-schwefelsaurem Kali. Zu diesem Zwecke löst man Kali in 4 Th. Wasser, theilt die Lösung in zwei gleiche Theile, sättigt die eine vollständig mit Selenwasserstoffgas und mischt dann die andere Hälfte zu. Die so bereitete Lösung von Selenkalium wird mit einer concentrirten Lösung von äthylschwefelsaurem Kali in einem mit Kühlrohr versehenen Kolben vermischt und rasch der Destillation unterworfen, so lange als noch mit dem Wasser Tropfen von Selenäthyl übergehen.

Das Selenäthyl ist eine klare, blassgelbe Flüssigkeit von einem

---

1) Löwig (1836), Poggend. Annal. XXXVII. p. 552; Siemens a. a. O.; Joy (1853), Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVI. p. 35; Journ. für prakt. Chem. LX. p. 116; Pharm. Centralbl. 1853 p. 847; Liebig und Kopp's Jahresber. 1853.

scheusslichen Geruch; es ist weit schwerer als Wasser und damit nicht mischbar; angezündet verbrennt es unter Verbreitung rother Selendämpfe.

§ 810 α. Nach Joy verhält sich das Selenäthyl wie ein einfacher Körper, ähnlich dem Telluräthyl.

Das *salpetersaure Selenäthyloxyd* entsteht durch Auflösen von Selenäthyl in erwärmter, mässig starker Salpetersäure unter Entwickelung von Stickoxyd. Bei stärkerem Concentriren fängt die Flüssigkeit an sich zu zersetzen.

Das *Selenäthyl-Chlorür*, $C_4 H_5 Se Cl$, setzt sich aus der Lösung des salpetersauren Selenäthyloxydes auf Zusatz von Salzsäure als gelbliches Oel ab. Es ist ein klares, blassgelbes, in Wasser untersinkendes Liquidum, wie es scheint, in ganz reinem Zustande ohne Geruch.

Zu derselben Zeit wie das vorstehende Oel bilden sich auch nach einiger Zeit in der sauren Flüssigkeit farblose Krystalle einer organischen Chlorselenverbindung. Dieselbe ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, und setzt sich unverändert aus seiner Lösung ab. Die Lösung reagirt sauer und wird durch Salzsäure nicht getrübt. Diese Verbindung scheint eine eigenthümliche Säure zu sein; mit Ammoniak giebt sie ein krystallinisches Product, aus welchem Kali Ammoniak ausscheidet. Schwefelwasserstoff scheidet Selen aus. Bei der Analyse gab diese Verbindung:

	Joy.
Kohlenstoff	13,68
Wasserstoff	4,30
Chlor	20,65

Sie enthält demnach C_8 auf Cl_2.

Das *Selenäthyl-Oxychlorür* enthält $C_8 H_{10} Se_2 Cl_2$, $C_8 H_{10} Se_2 Cl_2$. Das Selenäthyl-Chlorür ist leicht löslich in Ammoniak, und bildet damit Salmiak und Selenäthyl-Oxychlorür. Wird die Lösung verdunstet, so kann man letzteres durch absoluten Alkohol von Salmiak trennen. Es krystallisirt in sehr glänzenden, farblosen Würfeln, die sich gewöhnlich sternförmig gruppiren. Wenn man zu der wässrigen Lösung Salzsäure setzt, so scheidet sich ölähnliches Selenäthyl-Chlorür aus; schweflige Säure fällt aus dieser Lösung ein übelriechendes liquides Gemenge von Selenäthyl und Selenäthyl-Chlorür.

Das *Selenäthyl-Bromür*, $C_4 H_5 Se Br$. Es scheidet sich in

Gestalt eines citronengelben, in Wasser untersinkenden Oeles aus, wenn man die Lösung des salpetersauren Selenäthyloxydes mit Bromwasserstoffsäure vermischt.

Das *Selenäthyl-Jodür*, $C_4 H_5 Se J$. Es entsteht, wenn man die Lösung des salpetersauren Salzes oder auch die des Selenäthyl-Chlorürs mit Jodwasserstoffsäure vermischt. Es ist ein schwarzes, halb metallisch glänzendes, in Wasser untersinkendes Liquidum, sehr ähnlich dem Brom. Es ist geruchlos und erstarrt nicht bei 0°.

Tellurverbindung des Aethyls.

§ 811. Das Aethyltellurür[1]) ist Tellurwasserstoff, in welchem aller Wasserstoff durch sein Aequivalent an Tellur ersetzt worden ist:

$$\text{Aethyltellurür } C_8 H_{10} Te_2 = \left.\begin{matrix} C_4 H_5 Te \\ C_4 H_5 Te \end{matrix}\right\}$$

Diese Verbindung verhält sich wie ein einfacher Körper, in sofern sie fähig ist, ein Oxyd, ein Chlorür, ein salpetersaures Salz und andere Salze zu bilden.

§ 812. **Aethyltellurür**, Aethyltelluriet, Telluräthyl, Tellurwasserstoffäther, $C_8 H_{10} Te_2$. Man erhält es durch Reaction von Tellurkalium auf äthylschwefelsaures Kali. Um sich das dazu nothwendige Tellurkalium zu verschaffen, glüht man ein Gemenge von 1 Th. gepulvertem Tellur und Kohle, die man aus 10 Th. Cremortartari erhalten hat. Da das so erhaltene Tellurkalium pyrophorisch ist, so darf das Glühen nicht in einem Tiegel geschehen; es ist besser, dazu eine Porcellanretorte anzuwenden, mit welcher ein langes, rechtwinklig gebogenes Rohr in Verbindung steht. Die Retorte wird 3—4 Stunden lang im Rothglühen erhalten, so lange als sich noch Kohlenoxydgas entwickelt. Nachdem die Gasentwickelung aufgehört hat, bringt man das mit der Retorte verbundene Glasrohr in einen mit Kohlensäuregas angefüllten Ballon, damit beim Erkalten

---

1) Wöhler (1840), Ann. der Chem. und Pharm. XXXV. p. 112; LXXXIV. p. 69; Poggend. Annal. L. p. 404; Journ. für prakt. Chem. XX. p. 371; LVII. p. 347; Pharm. Centralbl. 1852 p. 753; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 590; Mallet, Ann. der Chem. und Pharm. LXXIX. p. 223; Journ. für prakt. Chem. LIV. p. 135; Pharm. Centralbl. 1851 p. 745; Liebig und Kopp's Jahresber. 1851 p. 509.

die Kohlensäure, anstatt der Luft in die Retorte trete. Nachdem die Retorte vollständig abgekühlt ist, giesst man den grössten Theil der Lösung des zur Zersetzung nöthigen äthylschwefelsauren Salzes hinein, verschliesst die Retorte luftdicht, und erhitzt sie unter bisweiligem Schütteln einige Zeit bei 40—50°. Die Lösung des äthylschwefelsauren Salzes muss concentrirt und mit ausgekochtem Wasser dargestellt worden sein.

Man verwendet 3—4 Th. trocknes äthylschwefelsaures Salz auf 1 Th. Tellur. Während der Digestion des Gemenges füllt man den zur Destillation dienenden Ballon mit Kohlensäure, darauf giesst man schnell den Inhalt der Retorte in den Ballon, füllt die Retorte mit Kohlensäure, schwenkt dieselbe mit der übrig gebliebenen Lösung des äthyl-schwefelsauren Salzes aus, verkorkt und erwärmt sie. Diese Vorsichtsmassregeln sind unerlässlich, wenn man nicht den grössten Theil des Tellurätbyls, das sich an der Luft schnell oxydirt, verlieren will. Nachdem man die Vorlage mit dem Ballon verbunden, lässt man das Gemenge sieden; dadurch füllt sich der Ballon mit gelben Dämpfen an, die sich unter Wasser in Gestalt eines schweren Oeles verdichten. Die zuletzt übergehenden Antheile bestehen aus einer noch schwereren, fast schwarzrothen Flüssigkeit, welche Zweifach-Telluräthyl zu sein scheint.

Das Telluräthyl ist eine dunkle, gelblichrothe Flüssigkeit, schwerer als Wasser, und von widrigem, starkem und lange anhaftendem Geruche. Sein Siedepunkt ist unter 100°. Es entzündet sich leicht und brennt mit weisser Flamme unter Verbreitung von Dämpfen von telluriger Säure. An der Luft verändert es sich sogleich.

Telluräthyloxyd. Es bildet sich durch directe Oxydation des Telluräthyls an der Luft, besonders wenn dieser Aether in Alkohol gelöst ist; man erhält es ferner durch Zersetzen des Telluräthylchlorürs und -oxychlorürs mit Silberoxyd, oder des schwefelsauren Telluräthyloxydes mit Baryt.

Beim Abdampfen der vom Chlorsilber oder schwefelsauren Baryt abfiltrirten Lösung erhält man eine alkalisch reagirende, terpentinähnliche Masse, in welcher sich nach und nach Spuren von Krystallen bilden.

Diese Substanz zersetzt sich übrigens schnell beim stärkeren Abdampfen, schwärzt sich und entwickelt Telluräthyl. Bei der De-

stillation giebt sie metallisches Tellur und ein stinkendes Oel. An der Luft erhitzt, verbrennt sie mit blauer Flamme.

Schweflige Säure reducirt die Lösung unter Bildung von Tellur-äthyl, das sich in rothen Tropfen ausscheidet.

Salzsäure scheidet Telluräthylchlorür in farblosen Tropfen ab.

Die Lösung des Telluräthyloxydes fällt Platinchlorid gelb, Quecksilberchlorid weiss.

Telluräthylsulfuret. Wenn man zu einer Lösung von salpetersaurem Telluräthyloxyd Schwefelwasserstoff setzt, so bildet sich ein orangegelber Niederschlag, welcher in der Wärme zu schwarzen Tröpfchen schmilzt: wahrscheinlich ist dieser Niederschlag Telluräthylsulfuret.

Schwefelsaures Telluräthyloxyd. Dieses Salz entsteht beim Behandeln von Telluräthyl mit Schwefelsäure und Bleisuperoxyd. Man erhält es ferner, wenn man in eine Lösung von Telluräthyl-Oxychlorür so lange eine heiss gesättigte Lösung von neutralem schwefelsauren Silberoxyd tropft, als noch Chlorsilber niederfällt. Es krystallisirt in Gruppen von kleinen, kurzen, farblosen Prismen. In Wasser ist es leicht löslich. Schweflige Säure fällt aus seiner Lösung einen gelben übelriechenden, ölförmigen Körper. Chlorbaryum fällt daraus schwefelsauren Baryt und regenerirt das Oxychlorür.

Bei 100° getrocknet, gab dieses Salz 15,1 Proc. wasserfreie Schwefelsäure, was folgender Formel entspricht: $2\ (C_8\,H_{10}\,Te_2\,O_2)$, $2\ (S\,O_3,\ H\,O)$.

Telluräthylfluorür. Fluorwasserstoffsäure fällt aus der Lösung des Oxychlorürs Telluräthylchlorür, und in der Lösung bleibt eine lösliche, beim Abdampfen krystallinisch werdende Fluorverbindung zurück.

Die Lösung des salpetersauren Telluräthyloxydes wird durch Fluorwasserstoffsäure nicht gefällt.

Das freie Telluräthyloxyd giebt mit Fluorwasserstoffsäure eine leicht lösliche krystallinische Verbindung.

Telluräthylchlorür, $C_8\,H_{10}\,Te_2\,Cl_2$. Es scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure zu salpetersaurem Telluräthyloxyd als schwere Flüssigkeit von widrigem Geruche ab. Es lässt sich bei höherer Temperatur destilliren. Es ist etwas löslich in Wasser und in concentrirter Salzsäure.

Telluräthyl-Oxychlorür, $C_8 H_{10} Te_2 Cl_2, C_8 H_{10} Te_2 O_2$. Diese Verbindung entsteht, wenn man Telluräthylchlorür in Kali oder Ammoniak auflöst und zur Krystallisation verdunstet. Am besten ist es Ammoniak anzuwenden, da ein Ueberschuss auf das Product nicht zersetzend wirkt. Das Salz krystallisirt sehr leicht in dem Masse, als das überschüssige Ammoniak verdunstet. In der Mutterlauge bleibt Salmiak oder Chlorkalium.

Es bildet sehr glänzende, farblose, sechsseitige Prismen. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Entwickelung von Telluräthyl und Zurücklassung von metallischem Tellur. Aus heissem Alkohol ist es besonders schön krystallisirt zu erhalten.

Salzsäure fällt aus seiner Lösung farbloses, ölförmiges Telluräthylchlorür. In der Flüssigkeit bleibt nur überschüssige Säure und eine kleine Menge des letzteren gelöst.

Schwefelsäure fällt aus seiner Lösung ebenfalls Telluräthylchlorür, aber in der davon abgegossenen Flüssigkeit bleibt schwefelsaures Telluräthyloxyd aufgelöst, und Salzsäure fällt dann daraus Telluräthylchlorür.

Schweflige Säure fällt aus seiner Lösung ein schweres, dunkelgelbes, klares Oel, ein Gemenge von Telluräthylchlorür und Telluräthyl.

Die Analyse des Telluräthyl-Oxychlorürs gab folgende Resultate:

	Wöhler.	*Theorie.*
Kohlenstoff	19,94	20,89
Wasserstoff	4,96	4,35
Tellur	56,22	55,87
Chlor	15,49	15,43
Sauerstoff	3,39	3,43.

Telluräthylbromür. Es entsteht, wenn man die Lösung der Chlorverbindung oder die des salpetersauren Telluräthyloxydes mit Bromwasserstoffsäure vermischt. Es scheidet sich in Gestalt eines blassgelben, geruchlosen, schweren Oeles ab.

Telluräthyl-Oxybromür. Man erhält es durch Auflösen des Telluräthylbromürs in Ammoniak. Es krystallisirt in glänzenden, farblosen Prismen von der Form der entsprechenden Chlorverbindung, der es sich völlig analog verhält.

Telluräthyljodür. Es wird gebildet, wenn man die Lösung des salpetersauren Telluräthyloxydes oder die der Oxychlorür-

oder Oxybromürverbindung mit Jodwasserstoffsäure vermischt. Auch entsteht es augenblicklich, wenn man Telluräthylchlorür mit dieser Säure übergiesst. Es scheidet sich in Gestalt eines sehr schön orangegelben Niederschlages aus.

Nach dem Auswaschen und Trocknen ist es ein orangegelbes Pulver. In Wasser erhitzt, schmilzt es bei 50° zu einem schweren, rothen Liquidum. Nach dem Erstarren bildet es eine rothgelbe, undurchsichtige, sehr grossblättrig krystallinische, leicht spaltbare Masse. In heissem Alkohol ist es mit gelbrother Farbe löslich. Beim Erkalten krystallisirt es in langen, dünnen, orangegelben Prismen. In Wasser ist es nur in kleiner Menge löslich. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt zersetzt es sich, giebt ein rothgelbes Oel, ein schwarzes Sublimat und hinterlässt metallisches Tellur.

Wendet man bei seiner Bereitung braungewordene Jodwasserstoffsäure an, so entsteht ein fast blutrother Niederschlag, der ohne Zweifel eine höhere Jodverbindung eingemengt enthält.

Telluräthyl-Oxyjodür. Man erhält es durch Auflösen des Telluräthyljodürs in Ammoniak und freiwilliges Verdunsten. Es krystallisirt in dem Grade, als das überschüssige Ammoniak verdunstet, weil es in diesem sehr leicht, in Wasser nur wenig löslich ist. Es bildet blassgelbe, durchsichtige Prismen, die isomorph mit der entsprechenden Chlor- und Bromverbindung sind. An der Luft wird es oberflächlich orangegelb. Aus seiner Lösung in Wasser fällt Salzsäure ein rothgelbes, schweres Liquidum, ein Gemenge von Telluräthylchlorür und -jodür. Schwefelsäure fällt aus der Lösung des Salzes orangegelbes Telluräthyljodür. Aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit wird dann durch Salzsäure farbloses Telluräthylchlorür ausgeschieden.

Schweflige Säure fällt aus seiner Lösung ein sehr leicht schmelzbares, beim Erkalten halb erstarrendes Gemenge von Telluräthyljodür und Telluräthyl.

Salpetersaures Telluräthyloxyd. Man erhält es durch Auflösen von Telluräthyl in Salpetersäure in der Wärme. Es entwickeln sich salpetrige Dämpfe, und beim Abdampfen der Flüssigkeit bis zur Trockne bleibt eine, in Wasser lösliche Krystallmasse zurück. Dieses Salz wird durch Alkalien nicht gefällt. Schweflige

Säure reducirt es augenblicklich und scheidet dunkelrothe Tropfen von Telluräthyl ab.

Oxalsaures Telluräthyloxyd. Es wird durch Digestion einer heiss gesättigten Lösung des Oxychlorürs mit überschüssigem oxalsauren Silberoxyd erhalten. Das Salz krystallisirt in kleinen Gruppen von kurzen, farblosen Prismen. Es ist in Wasser schwer löslich. Beim Erhitzen schmilzt es, siedet, entwickelt viel Tellurätbyl und ein krystallinisches Sublimat und hinterlässt metallisches Tellur. Das bei 100° getrocknete Salz gab 51,31 Proc. Tellur und 14,86 Procent wasserfrei angenommene Oxalsäure; diese Resultate stimmen mit folgender Formel 2 $(C_8 H_{10} Te_2 O_2)$, 2 $(C_2 O_3, HO)$.

Tellurätbylcyanür. Es konnte weder vermittelst Tellurätbyloxyd, noch Tellurätbyl-Oxychlorür und Cyanwasserstoffsäure dargestellt werden.

Aethylfluorür.

Syn. Fluoräthyl, Fluorwasserstoffäther, Flusssäureäther.

Zusammensetzung: $C_4 H_5 Fl$.

§ 812. Man erhält diesen Aether nach H. Reinsch[1]), wenn man Flussspath mit concentrirter Schwefelsäure aus einem Platingefäss destillirt und die sich entwickelnde Fluorwasserstoffsäure in abgekühltem, absoluten Alkohol auffängt. Von der gesättigten Flüssigkeit wird der vierte Theil aus einer Platin- oder Bleiretorte abdestillirt. Durch Vermischen des Destillates mit 2 Th. Wasser scheidet sich die Verbindung ab.

Sie ist ein farbloses, sehr flüchtiges Liquidum, das angezündet mit bläulicher Flamme unter Entwickelung von Fluorwasserstoffsäure brennt und nach Löffelkraut riecht. Es lässt sich nicht in Glasgefässen aufbewahren.

Diese Verbindung verdient eine neue und gründlichere Untersuchung.

---

1) Scheele, Opuscula II. p. 137; Trommsdorff, Trommsdorff's Journ. IX. 2. p. 164—174; XX. 1. 86—88; Reinsch, Journ. für prakt. Chem. XIX. p. 314.

Aethylchlorür.

Syn. Chloräthyl, leichter Salzäther, Chlorwasserstoffäther, Salzsäureäther.

§ 813. Diese Verbindung ist zuerst von Rouelle beobachtet worden [1]).

Sie bildet sich bei der Einwirkung von Salzsäure auf Alkohol, sowie aus Alkohol und folgenden Chlorüren: Phosphorchlorür, Chlorschwefel, Chloraluminium, Chlorantimon, Antimonsuperchlorid, Chlorwismuth, Chlorzink (bei vollständigem Abschluss von Wasser), Zinnchlorid, Eisenchlorid, Platinchlorür und Platinchlorid. Das mittelst dieser Chlorüre erhaltene Aethylchlorür enthält oft Aethyloxyd (vergl. § 772).

Man erhält ferner das Aethylchlorür bei der Einwirkung von Chlor auf Jodwasserstoffäther, und von Salzsäure auf Essigäther.

Man stellt es dar durch Sättigen von absolutem oder mindestens sehr starkem Alkohol mit salzsaurem Gase, oder durch Destillation von 5 Th. Alkohol mit 5 Th. concentrirter Schwefelsäure und 12 Th. wasserfreiem, fein geriebenem Kochsalz, oder endlich durch Destillation von Alkohol mit den wasserfreien Chloriden von Zinn, Wismuth, Antimon, Arsenik oder Eisen.

Die beste Darstellungsart besteht darin, Alkohol mit salzsaurem Gase zu sättigen und die Flüssigkeit aus dem Wasserbade zu destilliren; man leitet das Product in eine tubulirte, halb mit Wasser von + 20 bis 25° gefüllte Flasche, und aus dieser durch eine gebogene Röhre in eine schmale, cylindrische Flasche, die in einer Kältemischung steht, und die an der Einmündung des Zuleitungsrohres nicht völlig dicht durch einen Kork verschlossen ist. Man wäscht das Product zur Entfernung des Alkohols mit Wasser oder mit Salzwasser und rectificirt es sodann über Magnesia.

Das Aethylchlorür ist ein farbloses Liquidum von starkem, nicht unangenehmen, etwas süsslichen, zugleich lauchähnlichen Geruche.

Nach Thénard ist sein spec. Gew. im flüssigen Zustande 0,874 bis 15°; bei — 29° wird es nicht fest (nach Löwig erstarrt es dagegen bei — 18°). Seine Dampfdichte = 2,219. Es siedet bei

---

1) Gehlen, Gehl. neues Journ. II. p. 206; Thénard, Mém. de la Société d'Arcueil I. p. 115, 140 u. 337; Ann. de Chim. LXIII. p. 49; Boullay, ibid. LXIII. p. 90; Robiquet u. Colin, Ann. de Chim. et de Phys. I. p. 348; Kuhlmann, Ann. der Chem. u. Pharm. XXXIII. p. 108.

+ 12° unter einem Drucke von 750 Millimetern. Es brennt mit leuchtender, grün umsäumter Flamme. Wasser löst $^1/_{50}$ seines Gewichtes oder ein dem seinigen gleiches Volumen von Chloräthyldämpfen auf. Diese Lösung ist neutral und wird durch Silbersalze nicht gefällt. In Alkohol ist es in allen Verhältnissen löslich; die Lösung wird durch Silbersalze ebenfalls nicht gefällt.

Das Aethylchlorür löst Schwefel, Phosphor, fette und flüchtige Oele, Harze und andere Körper auf.

Durch ein rothglühendes Porcellanrohr geleitet, zersetzt es sich in ölbildendes Gas und in Salzsäure. Von concentrirter Schwefelsäure wird es zerstört, es entwickeln sich Salzsäuregas, ölbildendes Gas und zuletzt schwefligsaures Gas, während sich die Säure schwärzt.

Wasserfreie Schwefelsäure absorbirt das Aethylchlorür in grosser Menge und bildet eine rauchende Flüssigkeit, die gegen 130° siedet, zum Theil unverändert übergeht, während der Rückstand sich bräunt und schweflige Säure entwickelt.

Wasser scheidet aus dieser rauchenden Flüssigkeit ein Oel ab, das etwas schwerer ist als Wasser und zu Thränen reizt. Es löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht dagegen in heissem. Die Flüssigkeit, von welcher das Oel abgeschieden worden ist, enthält eine der Aethyl-Schwefelsäure ähnliche Säure, welche in der Wärme mit Chlorbaryum gemengt, beim Erkalten seideglänzende Nadeln absetzt (Kuhlmann).

Wenn man Aethylchlorürdämpfe in siedende Salpetersäure leitet, so bildet sich Salzsäure und etwas salpetrigsaures Aethyloxyd.

Ammoniak verwandelt das Aethylchlorür nach und nach in salzsaures Aethylamin:

$$\underbrace{C_4H_5Cl}_{\text{Aethylamin.}} + NH_3 = \underbrace{C_4H_7N, HCl.}_{\text{Salzsaures Aethylamin.}}$$

Durch Kalilösung wird es nicht gebräunt, wenn es frei ist von Aldehyd; es wird jedoch dadurch langsam angegriffen. Durch weingeistige Kalilösung wird es schnell unter Bildung von Chlorkalium zersetzt. Wenn man in einer zugeschmolzenen Röhre Aethylchlorür und weingeistige Kalilösung bis auf 100° erhitzt, so setzt sich Chlorkalium ab, und die Flüssigkeit enthält Aethyloxyd (Balard):

$$2\underbrace{C_4H_5Cl}_{\text{Aethylchlorür.}} + KO, HO = \underbrace{C_8H_{10}O_2}_{\text{Aethyloxyd.}} + KCl + HCl.$$

Leitet man Aethylchlorürdämpfe über gelinde erhitzten Kalikalk, so bildet sich sehr reines ölbildendes Gas:

$$C_4 H_5 Cl = C_4 H_4 + H Cl.$$

Eine alkoholische Lösung von Einfach-Schwefelkalium verwandelt in der Wärme das Aethylchlorür in Chlorkalium und Aethylsulfuret; Kaliumsulfhydrat führt das Aethylchlorür in Chlorkalium und in Aethylsulfhydrat über.

Wenn man Stückchen von Kalium in einem Probirgläschen mit Aethylchlorür zusammenbringt, so findet lebhafte Reaction statt, bei welcher sich das Metall in eine weisse Masse verwandelt, ohne dass sich dabei Gas entwickelt. Die weisse Substanz gab bei der Analyse Kohlenstoff und Wasserstoff in dem Verhältniss der Atome wie 4 : 5; sie ist ein Gemenge von Chlorkalium und einer organischen, kaliumhaltigen Substanz. Mit Wasser zusammengebracht entwickelt sie Wasserstoffgas. Wenn man die so erhaltene alkalische Lösung mit Salpetersäure sättigt und darauf salpetersaures Silberoxyd hinzufügt, so giebt sich die Gegenwart von Chlorkalium zu erkennen. Schüttelt man die wässrige Lösung mit etwas Aether und dampft man dann das Gemenge im leeren Raume bei niedriger Temperatur ab, so bleibt eine ölige Flüssigkeit zurück, die sich nach einiger Zeit ebenfalls verflüchtigt. Diese Flüssigkeit brennt mit glänzender Flamme, und ist von eigenthümlichem Geruche und einem seifenähnlichen, zugleich metallischen Geschmacke[1]).

Nach Kuhlmann werden die Aethylchlorürdämpfe vom Antimon- und Zinnsuperchlorid absorbirt; es bilden sich dadurch rauchende Flüssigkeiten, die durch Wasser zersetzt werden. Vom Eisenchlorid werden diese Dämpfe gleichfalls absorbirt und es bildet sich eine verworren krystallisirte Masse, welche durch Wasser zersetzt wird.

---

1) Löwig (Poggend. Annal. XLV. p. 346), welchem man diese Beobachtung verdankt, betrachtet diese Kaliumverbindung als Aethylkalium $C_4 H_5 K$, nach der Gleichung

$$C_4 H_5 Cl + K_2 = C_4 H_5 K + K Cl$$

und die ölartige Flüssigkeit, die sich durch Einwirkung des Wassers bildet, als Aethyl $C_4 H_5$. Das Aethyl ist aber bekanntlich nach Frankland ein Gas. Diese Reaction bedarf daher einer neueren Untersuchung.

Gechlorte Derivate des Aethylchlorürs[1]).

§ 814. Das Chlor zersetzt das Aethylchlorür unter Freiwerden von Wärme und Bildung von Salzsäure. Bei heftiger Einwirkung entzündet sich die Substanz bisweilen und scheidet Kohle aus; findet die Einwirkung aber langsam, zuerst im diffusen Lichte und dann später im Sonnenlichte statt, so erhält man nach und nach die folgenden Körper:

Gechlortes Aethylchlorür	$C_4 H_4 Cl_2$,
zweifach gechlortes Aethylchlorür	$C_4 H_3 Cl_3$,
dreifach gechlortes Aethylchlorür	$C_4 H_2 Cl_4$,
vierfach gechlortes Aethylchlorür	$C_4 H\ Cl_5$,
übergechlortes Aethylchlorür	$C_4 Cl_6$.

An einem nicht sehr hellen Orte ist das Chlor ohne Einwirkung auf das Aethylchlorür; wenn aber der Ballon, in welchem man beide Gase verbindet, den directen Sonnenstrahlen ausgesetzt ist, so geht die Reaction unter Freiwerden von Wärme und Entwickelung von Salzsäure vor sich, und es verdichtet sich eine ätherische Flüssigkeit in reichlicher Menge.

Die gechlorten Derivate des Aethylchlorürs werden in der neueren Zeit in der Medicin als Anaesthetica angewendet[2]).

§ 815. Gechlortes Aethylchlorür, Aldehydchlorid, *Ether hydrochlorique monochloruré*, $C_4 H_4 Cl_2$. Nach Regnault stellt man diesen Körper auf folgende Weise dar: Man lässt Chlorgas im Sonnenlichte in einem Glasballon zusammentreten, welche, links und rechts einen Tubulus hat, zum Einlassen der beiden Gase bestimmt, und unten in eine offene Spitze ausläuft, welche in die eine Mündung einer Woulf'schen Flasche befestigt ist, während die andere Mündung mittelst einer Schenkelröhre mit einem Kolben verbunden ist. In die eine Oeffnung des Ballons tritt Chlorgas, wel-

---

1) Laurent, Ann. de Chim. et de Phys. LXIV. p. 328; Journ. für prakt. Chem. XI. p. 423; Regnault, ibid. LXXI. p. 355; Ann. der Chemie und Pharm. XXXIII. p. 310; XXXIV. p. 24; Journ. f. prakt. Chem. XIX. p. 192.

2) Siehe Aran, Compt. rend. XXXI. p. 845; Mialhe, ibid. XXXI. p. 848; Liebig und Kopp's Jahresber. 1850 p. 455; Wiggers, Ann. der Chem. und Pharm. LXXXII. p. 218; letzterer Chemiker macht auch einige Bemerkungen bezüglich der Darstellung der gechlorten Derivate des Aethylchlorürs.

ches nicht vorherrschen darf, in die andere Chloräthyldampf, aus einem Gemisch von Salzsäure und Alkohol durch Erhitzen entwickelt, und zur Reinigung durch Wasser, dann durch Schwefelsäure und endlich wieder durch Wasser geleitet. Bei Beginn der Operation muss der Apparat der Sonne ausgesetzt sein; ist aber durch das Sonnenlicht die Reaction eingeleitet, so geht sie auch im Tageslichte und selbst in der Dämmerung fort. Die im Kolben angesammelte Flüssigkeit wäscht man mehrmals mit Wasser, und falls das Chlor nie vorwaltete, und also kein zweifach gechlortes Aethylchlorür entstanden war, auch die Flüssigkeit in der Woulf'schen Flasche, rectificirt sie im Wasserbade, für sich, dann über gebranntem Kalk und beseitigt dabei das zuerst Uebergehende, welches Aethylchlorür, und das zuletzt Uebergehende, welches zweifach gechlortes Aethylchlorür enthalten kann. Wenn die beiden Gase in den Ballon in dem richtigen Verhältnisse einströmen, so entweicht fast nie etwas aus dem Kolben und die ätherische Flüssigkeit erzeugt sich in solcher Menge, dass man bei einer 6—8stündigen Operation leicht 250—300 Gr. der ätherischen Flüssigkeit darstellen kann.

Das gechlorte Aethylchlorür ist eine wasserhelle, sehr bewegliche Flüssigkeit, deren Geruch ganz dem der holländischen Flüssigkeit (Aethylenchlorür), mit welcher das gechlorte Aethylenchlorür isomer ist, gleicht. Sein Geschmack ist süss und brennend. Seine Dichte = 1,174 bei 17°. Es siedet bei 64°; seine Dampfdichte = 3,478.

Es unterscheidet sich von der holländischen Flüssigkeit dadurch, dass es nur wenig von einer weingeistigen Kalilösung angegriffen wird; wenn man das Gemenge destillirt und das Destillat mit Wasser vermengt, so scheidet sich unverändertes, gechlortes Aethylchlorür ab. Es bildet sich, wenigstens im Anfang der Operation, ein geringer Absatz von Chlorkalium und ein braunes, klebriges Harz, welches sich beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser abscheidet.

Der alkalische Rückstand besitzt den widrigen Geruch, welcher die Kalilösung, die eine gewisse Menge Aldehyd zersetzt hat, charakterisirt. Vielleicht bildet sich in der That Aldehyd, denn $C_4 H_4 Cl_2 + 2 KO = 2 KCl + C_4 H_4 O_2$. Uebrigens zersetzt sich nur ein sehr geringer Bruchtheil des gechlorten Aethylchlorürs, wenn man dasselbe mit Kali behandelt.

Das gechlorte Aethylchlorür lässt sich unverändert über Kalium destilliren.

Zweifach gechlortes Aethylchlorür, Paraacetylsuperchlorid (Berzelius), Acetylchlorid I. (Kolbe)[1], *Ether hydrochlorique bichloruré*, $C_4 H_3 Cl_3 = C_4 H_3 Cl_2, Cl$. Es bildet sich durch die Einwirkung von Chlor auf die vorstehende Verbindung. Im diffusen Lichte wirkt das Chlor nicht merklich auf gechlortes Aethylenchlorür ein; dieses Gas löst sich aber darin in grosser Menge und färbt die Flüssigkeit sehr intensiv gelb. Wenn man das die mit Chlor gesättigte Flüssigkeit enthaltende Gefäss dem Sonnenlichte aussetzt, so findet plötzlich die heftigste Einwirkung statt, und wenn man nicht ganz vorsichtig verfährt, wird die Flüssigkeit aus dem Gefäss herausgeschleudert. Nach Verlauf von einigen Minuten ist die Substanz vollständig entfärbt, nachdem sie Ströme von salzsaurem Gase entwickelt hat.

Wenn man eine kleine Menge gechlortes Aethylenchlorür in einen grossen, mit Chlor angefüllten Ballon bringt, und letzteren sodann der Sonne aussetzt, so erhält man nach einiger Zeit Krystalle von übergechlortem Aethylchlorür, $C_4 Cl_6$ (§ 749, Kohlensuperchlorid). Ehe aber dieses Endproduct sich bildet, geht das gechlorte Aethylchlorür in mehrere Zwischenverbindungen über, die man isoliren kann; wenn man Sorgfalt anwendet und mit grösseren Quantitäten arbeitet. Die Darstellung dieses Zwischenproductes ist schwierig und umständlich. Sie gründet sich darauf, dass diese gechlorten Substanzen um so schwieriger vom Chlor angegriffen werden, je mehr sie schon Wasserstoff verloren haben. Regnault verfährt dabei auf folgende Weise: Man bringt 600—700 Gr. gechlortes Aethylchlorür in ein grosses Cylinderglas, bedeckt die Flüssigkeit mit einer Schicht Wasser und leitet auf den Boden des Glases einen Strom Chlorgas. Das Glas wird mit einer abgekühlten Vorlage in Verbindung gesetzt, um die Flüssigkeit zu verdichten, welche durch die bei der Reaction stattfindende Temperaturerhöhung überdestilliren könnte. Das Cylinderglas wird zuerst an einen nicht sehr hellen Ort gebracht. Die Flüssigkeit sättigt sich mit Chlor, ohne

---

1) Kolbe bezeichnet den *Ether hydrochlorique bichloruré* von Regnault (Handwörterb. der Chem. Supplem. p. 8) mit dem Namen Acetylchlorid I.; Acetylchlorid II. wird dagegen das Chloraldehyden genannt.

dass Reaction stattfindet. Wenn das Gefäss sodann an einen helleren Ort oder in das Sonnenlicht getragen wird, so findet die Einwirkung statt und äussert sich vorzugsweise auf das chlorärmste Product. Wenn das Chlor ungefähr 2 Tage lang eingewirkt hat, destillirt man die Flüssigkeit fractionirt; die erste Hälfte wird von Neuem der Einwirkung des Chlors ausgesetzt und sodann mit der zweiten Hälfte vereinigt. Die ganze Flüssigkeit wird darauf aus einer mit einem Thermometer versehenen Retorte destillirt; das erste und das letzte Viertel wird bei Seite gestellt; das übrige, das bei einer ziemlich constanten Temperatur sieden soll, wird besonders aufgefangen. Durch wiederholte fractionirte Destillation kann das Product ganz rein erhalten werden, wenn man das, was bei 75° übergeht, für sich auffängt.

Das zweifach gechlorte Aethylchlorür ist ein farbloses, bis 75° siedendes Liquidum von 1,372 spec. Gewicht bei 16°; seine Dampfdichte = 4,530. Durch weingeistige Kalilösung wird es selbst in der Siedehitze nicht verändert; erst nach wiederholten Destillationen mit weingeistiger Kalilösung erhält man eine sehr kleine Menge von Chlorkalium und essigsaurem Kali:

$$C_4H_3Cl_3 + 4\,KO, HO = 3\,KCl + C_4H_3KO_4 + 4\,HO.$$

Durch eine weingeistige Lösung von Kaliumsulfhydrat wird es nicht angegriffen.

Dreifach gechlortes Aethylchlorür, Paraformylsuperchlorür (Berzelius), Monochloracetylchlorid (Kolbe), *Ether hydrochlorique trichloruré* (Regnault), $C_4H_2Cl_4 = C_4H_2Cl_3, Cl$. Es ähnelt sehr den beiden vorstehenden Körpern; sein spec. Gewicht = 1,530 bei 17°. Es siedet bei 102°; seine Dampfdichte = 5,799. Man bedient sich zu seiner Darstellung der bei der Gewinnung und Reinigung der vorhergehenden Producte zuletzt übergehenden Körper, indem man dieselben mit Chlor behandelt. Beim Erhitzen mit weingeistiger Kalilösung wird es kaum angegriffen.

Vierfach gechlortes Aethylchlorür, Bichloracetylchlorid (Kolbe), *Ether hydrochlorique quadrichloruré*, $C_4HCl_5 = C_4HCl_4, Cl$. Es lässt sich nur schwierig rein erhalten. Ein Product noch nicht vollkommen rein, hatte ein spec. Gewicht von 1,644; Siedepunkt = 146°; Dampfdichte = 6,975. Es wird durch eine weingeistige Kalilösung leichter angegriffen, als die vorstehenden Körper; dabei entwickelt sich viel Wärme und es bildet

sich Chlorkalium; aus dem mit Wasser verdünnten Destillat scheidet sich ein ölartiger Körper ab. Letzterer Körper hat eine wechselnde Zusammensetzung, je nachdem die Einwirkung des Kali längere oder kürzere Zeit anhielt.

Kalium greift das vierfach gechlorte Aethylchlorür in der Kälte nicht an, in der Wärme aber wird es davon unter heftiger Explosion und Abscheidung von Kohle zerstört.

Uebergechlortes Aethylchlorür, $C_4 Cl_6 = C_4 Cl_5, Cl$. Es ist das fünfte und letzte Product der Einwirkung des Chlors auf Aethylchlorür, und ist identisch mit dem übergechlorten Aethylenchlorür oder Kohlensesquichlorür (§ 749).

Aethyl-Chloroplatinsäure.

§ 816. Aethyl-Chloroplatinsäure, gekohlenwasserstofftes Chlorplatin [1]). Wenn man Alkohol mit Platinchlorid destillirt, so geht Aldehyd, Chloräthyl und Salzsäure über; aus dem dunkelbraunen, flüssigen Rückstande setzt sich eine grosse Menge eines schwarzen, explosiven Pulvers ab, welche, ausser der Salzsäure, eine eigenthümliche Substanz enthält, welche von Zeise, ihrem Entdecker, *entzündliches, verpuffendes Chlorplatin* genannt worden ist, und welche wir *Aethyl-Chloroplatinsäure* nennen.

Sie ist eine honiggelbe, gummiartige Substanz, die sich in Wasser und Alkohol löst, keine Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, aber sich am Lichte schwärzt. Ihre Auflösungen reagiren sauer und verändern sich sehr leicht.

Dieses Product ist nur als Ammoniaksalz oder in Verbindung mit Chlorüren analysirt worden. Wahrscheinlich enthält es $C_4 H_4 Pt_2 Cl_2$; folgende Gleichung würde seine Bildungsweise erklären:

$$\underbrace{2 C_4 H_6 O_2}_{\text{Alkohol.}} + 2 Pt Cl_2 = \underbrace{C_4 H_4 Pt_2 Cl_2}_{\text{Aethyl-Chloroplatinsäure.}} + \underbrace{C_4 H_4 O_2}_{\text{Aldehyd.}} + 2 H O + 2 H Cl.$$

Zur Darstellung der Aethyl-Chloroplatinsäure löst man 1 Th. Platinchlorid, das so viel als möglich von Platinchlorür frei ist, in

1) Zeise (1830), Poggend. Annal. XXI. p. 497 u. 542; XL. p. 234; Journ. für prakt. Chem. XX. p. 213.

1 Th. Alkohol von 0,823, und reducirt die Flüssigkeit durch Destillation auf ein Sechstel ihres Volumens. Gegen das Ende muss man vorsichtig erhitzen, um das Stossen der Flüssigkeit zu vermeiden. Man trennt den schwarzen Niederschlag durch ein Filtrum, dampft die filtrirte Flüssigkeit behutsam zur Trockne ab, zieht den Rückstand mit kaltem Wasser aus, trennt die gelbbraune Lösung von der ungelöst zurückbleibenden, braunen, schleimigen Substanz, und dampft sie, am besten, im luftleeren Raume wieder ab. Man löst den gelben oder braunen Rückstand von Neuem im Wasser, wobei wieder einige braune Theilchen ungelöst zurückbleiben, und dampft das Filtrat wieder im leeren Raume über Kali ab. So bleibt die Substanz ziemlich rein zurück.

Man kann auch die Lösung der Verbindung der Aethyl-Chloroplatinsäure mit Salmiak durch eine concentrirte Platinchloridlösung fällen, wobei Platinsalmiak niedergeschlagen wird, die Flüssigkeit schnell abfiltriren und sie schnell im leeren Raume zuerst über Schwefelsäure, zuletzt über Schwefelsäure und Kalistückchen abdampfen; den gummiartigen Rückstand in kaltem Wasser waschen; ihn darauf in einer grösseren Menge warmen Wassers lösen, vom Platinsalmiak abfiltriren und die Flüssigkeit im leeren Raume abdampfen. So wird die Verbindung am reinsten erhalten.

Bei der trocknen Destillation entwickelt die Aethyl-Chloroplatinsäure viel salzsaures Gas und Kohlenwasserstoffgas, und hinterlässt einen schwarzen Rückstand, der beim Erhitzen an der Luft wie Kohle verglimmt und metallisches Platin zurücklässt.

An der Luft erhitzt, entflammt es noch vor dem Glühen und hinterlässt silberweisses Platin.

Wird die wässrige Lösung bis zum Sieden erhitzt, so trübt sie sich schnell, setzt fast alles Platin metallisch ab, und entwickelt zugleich Salzsäure und viel brennbares Gas, aber weder Weingeist noch Aether. Bei Zusatz von Salzsäure erträgt jedoch die wässrige Lösung das Sieden, ohne zersetzt zu werden.

In der Kälte mit überschüssigem Kali gemengt, setzt die wässrige Lösung nach einigen Tagen einen braungrauen, schleimigen Absatz ab, doch bleibt viel Platin gelöst, das beim Erwärmen niederfällt. Erwärmt man die wässrige Lösung sogleich mit überschüssigem Kali, so erhält man, unter Entwickelung eines Gases und eines

nach Talg riechenden Destillates, ein mit Metallschuppen gemengtes schwarzes Pulver, welches nach dem Trocknen stark erhitzt, heftig verpufft, und welches den Weingeist entzündet.

Das bei dieser Reaction sich ausscheidende Platinschwarz ist wahrscheinlich ein Gemenge von metallischem Platin mit Platinoxyd, und verdankt vielleicht der Gegenwart des Platinoxydes die Eigenschaft zu explodiren. Es bildet sich auch nach Zeise, wenn man Alkohol mit Platinchlorür destillirt, aber das so erhaltene Product explodirt minder leicht als das vermittelst Kali und Aethyl-Chloroplatinsäure dargestellte. Auf einem mit Alkohol getränkten Papiere bewirkt das schwarze Pulver eine geringe Explosion, welche gewöhnlich den Alkohol entzündet. Ein Gemenge von Wasserstoff und Luft entzündet sich, wenn es über das Pulver geleitet wird. Mit der Zeit verliert das Platinschwarz die Eigenschaft, in der Wärme zu explodiren, nicht aber, Alkohol zu entzünden.

Durch Waschen verändert es sich, selbst bei Anwendung von ungekochtem Wasser sieht man dabei Gasblasen entweichen.

Magnesia verhält sich zu der Aethyl-Chloroplatinsäure wie das Kali in der Kälte.

Versetzt man die wässrige Lösung dieser Säure so lange mit salpetersaurem Silberoxyd, als sich noch ein gelblichweisser, pulveriger Niederschlag bildet und filtrirt, so trübt sich das Filtrat in einigen Minuten und lässt bald viel Platinabsatz als schwarzes Pulver fallen, welches beim Erwärmen bedeutend zunimmt, worauf das Filtrat aufs Neue durch salpetersaures Silberoxyd gefällt wird.

Kupfer und Quecksilber fällen aus der wässrigen Lösung der Aethyl-Chloroplatinsäure Platinschwarz.

Schwefelwasserstoffgas entfärbt die Lösung unter Freiwerden eines Gases und Bildung eines gelben, sich bald schwärzenden Niederschlages; die Flüssigkeit enthält nur noch Salzsäure.

Ammoniak im geringen Ueberschuss und kohlensaures Ammoniak bewirken in der Lösung dieser Säure einen hellgelben Niederschlag, der an der Luft und am Lichte sich schwärzt. Er ist äthyl-chloroplatinsaures Ammoniak, $C_4H_8(NH_4)Pt_2Cl_2$. Dieser Niederschlag bildet sich auch auf Zusatz von Ammoniak zu der Verbindung der Aethyl-Chloroplatinsäure mit Ammoniak oder Kali; er ist wenig löslich in Wasser, etwas löslicher in Alkohol. Mit Kali zusammengebracht, entwickelt er Ammoniak. Durch Salzsäure

wird er dunkler und in äthyl-chloroplatinsaures Chlorammonium verwandelt.

§ 817. **Aethyl-chloroplatinsaures Chlorammonium**, entzündlicher Platinsalmiak, $C_4 H_4 Pt_2 Cl_2, (NH_4) Cl + 2 Aq.$, bildet citronengelbe, durchsichtig glänzende, oft einen halben Zoll lange, schiefe, rhombische Säulen, die an der Luft und am Lichte einen schwarzen Ueberzug erhalten.

Um diese Verbindung darzustellen, setzt man zu der beim Behandeln von Alkohol mit Platinchlorid erhaltenen Flüssigkeit (Seite 350), welche durch concentrirte Chlorkaliumlösung nicht getrübt werden darf, 4 Volumen Wasser, giesst sie von dem explodirenden Platinabsatze ab, löst in ihr Salmiak, welcher 18 Proc. des zur Bildung der rohen Flüssigkeit verbrauchten Platinchlorids beträgt, dampft die Lösung auf $^1/_3$ ab, zerstösst die beim Erkalten gebildete braune Krystallmasse, löst sie, nachdem die sehr saure Mutterlauge abgeflossen ist, in etwas warmem Wasser, dampft gelinde ab, lässt krystallisiren, wäscht die Krystalle mit etwas Wasser, löst sie in einer grösseren Menge und lässt die Flüssigkeit im leeren Raume zum Krystallisiren verdunsten. Da diese Lösung keine freie Salzsäure enthält, so kann sie nicht ohne Zersetzung in der Wärme abgedampft werden.

Dieses Salz verliert sein Krystallwasser bei 100°, sowie im leeren Raume, ohne sich zu zersetzen. Es hinterlässt beim Glühen metallisches Platin. Es löst sich in 5 Th. kaltem Wasser, in Alkohol ist es weniger leicht löslich. Die wässrige Lösung dieser Verbindung zeigt beim Erhitzen für sich, sowie beim kalten oder heissen Mischen mit überschüssigem Kali dieselben Zersetzungen, wie die Lösungen der Aethyl-Chloroplatinsäure für sich. Beim Abdampfen mit Kalilauge giebt sie einen weissen Niederschlag. Platinchlorid fällt daraus den Salmiak als Platinsalmiak.

Das **äthyl-chlorplatinsaure Chlorkalium**, $C_4 H_4 Pt_2 Cl_2, KCl$ bildet citronengelbe, durchsichtige, glänzende, grosse, schiefe rhombische Säulen, welche Lakmus röthen und anhaltend schrumpfend und metallisch schmecken.

Man stellt dieses Salz dar, indem man die rohe Flüssigkeit (S. 350) mit der ungefähr vierfachen Wassermenge verdünnt, sie von dem explodirenden Platinabsatze abgiesst, darin gepulvertes Chlorkalium, welches $^1/_4$ von dem Platinchlorid beträgt, mit welchem die

rohe Flüssigkeit dargestellt wurde, auflöst, und ausserdem ganz wie bei der Darstellung der Salmiakverbindung verfährt. Das krystallisirte Salz überzieht sich am Lichte und an der Luft mit einer schwarzen Rinde. Es verwittert in trockner Luft und verliert bei 100°, sowie im leeren Raume seine 4,72 Proc. Krystallwasser. Es löst sich in 5 Th. warmem Wasser, in Alkohol ist es weniger löslich. Bei ungefähr 200° schwärzt es sich, entwickelt, ohne sich aufzublähen, 2 Vol. salzsaures Gas auf 1 Vol. brennbares Gas und hinterlässt eine graue Masse, welche Platin und Kaliumplatinchlorid enthält.

Das Chlor wirkt in der Wärme auf das trockne Salz ein und bildet salzsaures Gas und Kohlensuperchlorid $C_4 Cl_6$. Chlor, Brom und Jod erzeugen in der wässrigen Lösung des Salzes einen Aethergeruch.

Aus der wässrigen Lösung fällt ein Strom Wasserstoffgas allmälig das meiste Platin und zwar metallisch. Mit salpetersaurem Silberoxyd zeigt sie dieselbe Reaction wie die Aethyl-Chloroplatinsäure.

Mit Ammoniak giebt sie einen gelben Niederschlag von äthylchlorplatinsaurem Ammoniak. Kalt mit Kalilauge gemischt, setzt sie unter fast vollständiger Entfärbung eine braune schleimige Masse ab; in der Wärme giebt sie Platinmohr.

Ihre wässrige Lösung beginnt schon bei 90° sich zu zersetzen; durch Zusatz von Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure wird die Zersetzung der siedenden Säure verhindert. Ueberschüssiges Chlorkalium scheint dieselbe Wirkung hervorzubringen.

Einige Chemiker [1]) nehmen die Gegenwart von Sauerstoff in der so eben beschriebenen Verbindung an; die Abwesenheit des Sauerstoffs unter den Producten der trocknen Destillation des Salzes widerspricht aber dieser Anschauungsweise.

Das trockne Salz gab übrigens bei der Analyse:

	Zeise.	*Theorie.*
Kohlenstoff	6,40	6,46
Wasserstoff	1,07	1,07
Platin	52,92	53,31
Chlor	28,64	28,60
Kalium	10,64	10,56.

---

1) Liebig, Ann. der Chem. und Pharm. XXXIII. p. 12; Malaguti, Ann. de Chim. et de Phys. LXX. p. 403.

Man sieht, dass die Analyse von Zeise vollkommen mit der von diesem Chemiker vorgeschlagenen Formel übereinstimmt.

Das äthyl-chloroplatinsaure Chlornatrium krystallisirt ziemlich schwierig und löst sich in Alkohol.

Ueberchlorsaures Aethyloxyd.

Syn.: Ueberchlorsaurer Aether.

Wahrscheinliche Zusammensetzung: $C_4 H_5 Cl O_8 = C_4 H_5 O, Cl O_7$.

§ 818. Um diesen Aether [1]) darzustellen, mischt man 1 At. überchlorsauren Baryt mit 1 At. krystallisirtem äthylschwefelsaurem Baryt, und bringt, wegen der Gefahr der Explosion, höchstens 4 Gr. des Gemenges in eine kleine Retorte, die mit einer mit Eis umgebenen röhrenförmigen Vorlage verbunden ist, und in einem mit Thermometer versehenen Oelbade über einer leicht zu entfernenden Argand'schen Lampe erhitzt wird. Ein Holzschirm, welcher dicke Glasfenster in solchen Zwischenräumen enthält, dass sich die verschiedenen Theile des Apparates völlig übersehen lassen, trennt den Arbeiter von der Retorte. Bis zu 100° zeigt sich keine Einwirkung, und so lange das Krystallwasser nicht übergegangen ist, hat man keine Explosion zu befürchten. Aber von 100° an erhitzt man sehr langsam bis zu 171°, wo die Destillation beendigt ist. In der Vorlage befindet sich der Aether mit einer Wasserschicht bedeckt. Letztere entfernt man, ohne die Retorte in die Hand zu nehmen, wodurch Explosion erfolgen könnte, vermittelst Streifen von Fliesspapier, die an dem einen Ende befeuchtet sind.

Um den Aether gefahrlos aufbewahren zu können, leitet man ihn in starken Alkohol, denn das Gemisch von 1—2 Th. absolutem Alkohol mit dem aus 1 Th. äthyl-schwefelsaurem Baryt dargestellten Aether explodirt nicht. Bei der Darstellung dieses Aethers muss der Operirende Handschuhe und eine Gesichtsmaske tragen, welche letztere an den Augenöffnungen mit dicken Glasplatten versehen ist.

Das überchlorsaure Aethyloxyd ist eine durchsichtige, farblose

---

1) Clark Hare und M. Boyle (1841), Philos. Magaz. XIX. p. 370; Journ. für prakt. Chem. XXVI. p. 129.

Flüssigkeit von eigenthümlichem, obwohl angenehmem Geruche und süssem Geschmacke, der später ähnlich dem Zimmtöl auf der Zunge einen beissenden Eindruck zurücklässt. Es ist schwerer als Wasser. Es explodirt beim Erhitzen, bei Reibung und Erschütterung und zuweilen, ohne dass sich ein Grund dafür anführen liesse. Es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol.

Giesst man das Gemisch von dem Aether mit Weingeist in eine Schale, die eine gleiche Menge Wasser enthält, giesst den meisten wässerigen Weingeist von den niedergefallenen Aethertropfen ab, und lässt von diesen den Rest der wässerigen Flüssigkeit auf einem feuchten Filter im Drahttrichter ablaufen, so kann man den auf dem Filter zurückbleibenden Aethertropfen entweder durch Annäherung an einen glühenden Körper oder durch den Schlag eines Hammers explodiren lassen. Beim Explodiren des kleinsten Tropfens zerbricht eine offene Porcellanschale in Stücke, bei einer grösseren Menge zerfällt sie in Pulver.

Der überchlorsaure Aether zersetzt sich nicht, wenn er unter Wasser aufbewahrt wird, er zersetzt sich aber zum Theil, wenn man ihn durch Wasser aus seiner alkoholischen Lösung abscheidet.

Die Lösung des Aethers in einer hinreichenden Menge Alkohol verbrennt beim Anzünden ohne Explosion.

Aus Ueberchlorsäure und Alkohol erhält man kein überchlorsaures Aethyloxyd, sondern nur Aethyloxyd[1]).

Aethylbromür.

Syn.: Bromäthyl, Bromwasserstoffäther.

Zusammensetzung: $C_4 H_5 Br$.

§ 819. Sérullas[2]) giebt zur Darstellung dieses Aethers folgende Vorschrift: Man bringt in eine kleine tubulirte Retorte 40 Th. Weingeist von 0,840 spec. Gewicht und 1 Th. Phosphor und setzt nach und nach 7—8 Th. Brom in kleinen Antheilen hinzu, welches

1) Weppen, Ann. der Chem. und Pharm. XXIX. p. 317.

2) Sérullas (1827), Ann. de Chim. et de Phys. XXXIV. p. 99; Löwig, Ann. der Chemie u. Pharm. III. p. 291; Poggend. Annal. XXVII. p. 618; Pierre, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XV. p. 366.

unter heftiger Reaction sich mit dem Phosphor verbindet. Hierauf destillirt man bei gelinder Wärme in eine sehr gut abgekühlte Vorlage und scheidet aus dem Destillat den Aether durch Wasser ab; ist das Product sehr sauer, so schüttelt man es mit etwas sehr verdünnter Kalilösung.

Nach Löwig mengt man in einer Retorte absoluten Alkohol mit dem dreifachen Volumen Brom; bei gelindem Erhitzen destillirt eine aus zwei Schichten bestehende Flüssigkeit über. Die untere Schicht ist röthlich und enthält Bromäthyl gemengt mit etwas übergebromtem Aethylen $C_4 Br_4$ und freiem Brom. Man schüttelt mit etwas verdünnter Kalilösung bis zur Entfärbung und rectificirt. Das Destillat wird in einer abgekühlten Vorlage aufgefangen.

Das Aethylbromür ist eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem, ätherartigem Geruch und Geschmack. . Sein spec. Gewicht = 1,40 (Löwig; 1,4329 bei 0° Pierre). Es siedet bei 40,7° bei 757 Millimetern Druck. Wenn man es destillirt, so beginnt es erst bei + 50° und selbst bei höherer Temperatur zu sieden; so wie es aber vollständig siedet, fällt das Thermometer bis auf 40,7°, bleibt aber daselbst constant bis zum Ende der Destillation. Seine Dampfdichte = 3,754.

Man kann es unter Wasser aufbewahren, in welchem es sich nur wenig löst; mit Alkohol und Aether mischt es sich in allen Verhältnissen.

Wenn man seinen Dampf durch ein dunkelrothglühendes Rohr leitet, so zersetzt es sich in ölbildendes Gas und in Bromwasserstoffsäure; bei stärkerer Hitze findet Absatz von Kohle statt (Löwig):

$$\underbrace{C_4 H_5 Br}_{\text{Aethyl-bromür.}} = \underbrace{C_4 H_4}_{\text{Oelbildendes Gas.}} + H Br.$$

Es brennt nur schwierig mit schön grüner, nicht russender Flamme, unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure.

Durch Salpetersäure, concentrirte Schwefelsäure und Kalium wird es nicht zersetzt (Löwig).

Ammoniak verwandelt es nach und nach in Aethylamin und Bromwasserstoffsäure, welche mit dem Aethylamin verbunden bleibt:

$$\underbrace{C_4H_5Br}_{\text{Aethylbromür.}} + NH_3 = \underbrace{C_4H_7N}_{\text{Aethylamin.}} + HBr.$$

Nach Robin (Compt. rend. XXXII. p. 649) besitzt das Aethylbromür, ähnlich dem Chloroform, eingeathmet betäubende Eigenschaften.

Aethyljodür.

Syn.: Jodäthyl, Jodwasserstoffäther.

Zusammensetzung: C_4H_5J.

§ 820. Man erhält das Aethyljodür[1]) entweder durch Destillation von Alkohol, der mit jodwasserstoffsaurem Gase gesättigt worden ist, oder durch Destillation eines Gemenges von Alkohol, Jod und Phosphor.

Das Verfahren, welches nach E. Kopp die meiste Ausbeute giebt, besteht darin, Jod in Alkohol von 85 Proc. zu lösen, zu der Lösung Phosphor zu setzen, bis sie entfärbt ist, sodann eine neue Portion Jod und zuletzt noch Phosphor zuzusetzen. Das Gefäss, in welchem die Operation vorgenommen wird, steht in einem Frostgemisch. Man fährt mit diesem abwechselnden Zusatz von Jod und Phosphor fort, bis sich nicht entzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickelt. Bei der Destillation erhält man fast die ganze Menge des von der Theorie angegebenen Productes. Als Rückstand bleibt eine sehr saure Flüssigkeit (welche Phosphorsäure, Aethyl-Phosphorsäure und etwas Jodwasserstoffsäure enthält), ausserdem rother Phosphor als fester Rückstand.

Nach Marchand verfährt man zur Darstellung des Aethyljodürs auf folgende Weise: Man füllt eine Flasche bis zu $^5/_6$ ihres Rauminhaltes mit absolutem Alkohol, worin auf 100 Th. desselben 2 Th. Jod aufgelöst sind; man versetzt diese Mischung mit 20 Th. Phosphor und lässt sie in dem verschlossenen Gefässe so lange stehen, bis sie farblos geworden ist. Man löst darauf in einem Theile der weingeistigen Lösung abermals 2 Th. Jod, fügt die Lösung zu dem

---

1) Gay-Lussac (1815), Ann. de Chim. XCI. p. 89; Sérullas, Ann. de Chim. et de Phys. XXV. p. 323; XLII. p. 119; E. Kopp, Compt. rend. XVIII. p. 871; Journ. für prakt. Chem. XXXIII. p. 182; Marchand, ibid. XXXIII. p. 186; Frankland, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXI. p. 171; Dünhaupt, Journ. f. prakt. Chem. LXI. p. 415.

Uebrigen, das sich nach einiger Zeit wieder entfärbt, und wiederholt dies so oft, bis man ungefähr 680 Th. Jod auf je 1000 Th. Alkohol verbraucht hat. Die Flüssigkeit nimmt zuletzt eine ölartige Beschaffenheit an, und löst in diesem Zustande eine nicht unbedeutende Menge Phosphor, so dass sie an der Luft raucht. Sie wird deshalb von dem auf dem Boden der Flasche befindlichen noch unzersetzten Phosphor abgegossen und von der Destillation noch mit etwas weingeistiger Jodlösung versetzt, um den gelösten Phosphor zu binden. Etwa $^4/_5$ der Flüssigkeit werden hierauf abdestillirt, das Destillat mit Wasser versetzt, und das sich abscheidende Aethyljodür nach wiederholtem Schütteln mit einer neuen Portion Wasser über Chlorcalcium getrocknet. Hält der Aether etwa freies Jod aufgelöst, was leicht der Fall ist, wenn man vor der Destillation zu viel von der alkoholischen Jodlösung hinzugefügt hat, so kann man ihn durch Schütteln mit Quecksilber leicht davon befreien.

Das Aethyljodür ist eine neutrale, farblose, wasserhelle Flüssigkeit von durchdringendem, ätherartigem Geruche. Bei 23,3° ist sein spec. Gewicht 1,9206 (Gay-Lussac; 1,97546 bei 0° Pierre; 1,9464 bei 16° Frankland). Es siedet bei 64,6° (Gay-Lussac; bei 70° bei 751 Millimeter Druck, Pierre; bei 72,2° bei 746 Millimeter Druck, Frankland). Seine Dampfdichte = 5,475 (Gay-Lussac; 5,417 Marchand). Es ist wenig löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol.

Es verbrennt schwierig; auf glühenden Kohlen stösst es violette Dämpfe aus, ohne sich zu entzünden. An der Luft färbt es sich durch ausgeschiedenes Jod rosenroth; diese Färbung tritt unter dem Einflusse des Sonnenlichtes sehr schnell ein.

In einer verschlossenen Röhre mit Wasser bei ungefähr 150° erhitzt, giebt es gewöhnlichen Aether und Jodwasserstoffsäure (Frankland):

$$\underbrace{2\,C_4H_5J}_{\text{Aethyljodür.}} + 2\,HO = \underbrace{C_8H_{10}O_2}_{\text{Aethyloxyd.}} + 2\,HJ..$$

Durch ein dunkelrothglühendes Porcellanrohr geleitet, zersetzt es sich in (zuweilen durch Jod gefärbtes) Aethylenjodür, ölbildendes Gas und Wasserstoffgas (E. Kopp):

$$\underbrace{2\,C_4H_5J}_{\text{Aethyljodür.}} = \underbrace{C_4H_4J_2}_{\text{Aethylenjodür.}} + C_4H_4 + H_2.$$

Wenn man Chlorgas blasenweise durchgehen lässt, so setzt sich Jod ab und man erhält Chloräthyl.

Durch fortgesetztes Einleiten von Chlorgas bildet sich Chlorjod.

Salpetersäure scheidet sogleich Jod daraus ab. Concentrirte Schwefelsäure bräunt es ebenfalls sehr schnell.

Kalilösung wirkt wenig darauf ein. Erhitzter Kali-Kalk zersetzt den Jodäthyldampf in Jodkalium und in ölbildendes Gas, welches rein entweicht:

$$C_4H_5J + KO, HO = C_4H_4 + KJ + 2HO.$$

Mit Silberoxyd bei Gegenwart von Wasser gekocht, verwandelt sich das Aethyljodür in Jodsilber und Alkohol (Hofmann).

Frankland hat über das Verhalten der Metalle zum Aethyljodür zahlreiche Versuche angestellt.

Wenn man Aethyljodür mit metallischem Zink in einer verschlossenen Röhre im Oelbade bei 150° erhitzt, so erhält man Krystalle von Jodzink und eine sehr bewegliche Flüssigkeit, die nach dem Oeffnen der Röhre sogleich gasförmig wird. Dieses Gas ist ein Gemenge von Aethyl, Aethylwasserstoff und ölbildendem Gas:

$$\underbrace{2\,C_4H_5J}_{\text{Aethyljodür.}} + Zn_2 = 2\,ZnJ + \underbrace{\begin{matrix}C_8H_{10}\\C_8H_{10}\end{matrix}}_{\text{Aethyl.}} = \underbrace{C_4H_6}_{\text{Aethylwasserstoff.}} + \underbrace{C_4H_4}_{\text{Oelbildendes Gas.}}$$

Metallisches Kadmium verhält sich gegen Aethyljodür ähnlich [1]).

Wenn man Zink auf Aethyljodür bei Gegenwart von Wasser unter sonst gleichen Bedingungen einwirken lässt, so bildet sich Aethylwasserstoff und Zinkoxyjodür:

$$\underbrace{2\,C_4H_5J}_{\text{Aethyljodür.}} + 2\,HO + 2\,Zn_2 = \underbrace{2\,C_4H_6}_{\text{Aethylwasserstoff.}} + \underbrace{2\,(ZnJ,\ ZnO)}_{\text{Zinkoxyjodür.}}$$

Bei Gegenwart von absolutem Alkohol geben Aethyljodür und Zink Aethylwasserstoff, Aethyloxyd und Zinkoxyjodür:

---

1) Schüler (1853), Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVII. p. 55; Journ. für prakt. Chem. LX. p. 249; Pharm. Centralbl. 1853 p. 925; Liebig u. Kopp's Jahresbericht 1853 p. 487.

$$\underbrace{2\,C_4H_5J}_{\text{Aethyljodür.}} + \underbrace{2\,C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol.}} + 4\,Zn_2 = \underbrace{2\,C_4H_6}_{\text{Aethylwasserstoff.}}$$
$$+ \underbrace{C_8H_{10}O_2}_{\text{Aethyloxyd.}} + \underbrace{2\,(ZnJ,\ ZnO)}_{\text{Zinkoxyjodür.}}$$

Wenn man gleiche Volumen Aethyljodür und Aethyloxyd mit Zink bei ungefähr 150° in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt, so erhält man eine dicke Masse, welche beim Erkalten nicht erstarrt. Beim Abbrechen der Spitze entwickelt sich nur wenig Gas; wenn man aber zu dem Rückstande Wasser setzt, so entwickelt sich ein Gasgemenge, aus Aethyl, Aethylwasserstoff und ölbildendem Gase bestehend, in reichlicher Menge.

Durch Blei wird das Aethyljodür nach Cahours und Riche leicht zersetzt.

Eisen, Kupfer und Quecksilber wirken zwischen 150 und 200° nicht auf das Aethyljodür ein; durch Arsenik wird es dagegen leicht zersetzt. Bei 160° etwa, bildet dieses Metall eine rothe Flüssigkeit, die beim Erkalten zu schönen Krystallen (wahrscheinlich Arsenjodür AsJ_3) erstarrt. Es entwickelt sich kein Gas, eben so wenig beim Zusammenbringen der krystallinischen Masse mit Wasser. Zinn verhält sich wie das Arsenik, und erzeugt eine gelbliche Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt, welche Stannäthyl- und Distannäthyljodür enthält (§ 861).

Kalium zersetzt das Aethyljodür auch schon bei 130° und giebt dieselben Producte wie das Zink.

Antimonkalium wirkt auf Aethyljodür lebhaft ein und bildet Stibäthyl (§ 853) und Jodkalium.

Arsennatrium und Aethyljodür geben nach Landolt Arsenäthylium, Arsentriäthyl und Arsenbiäthyl.

Phosphor greift das Aethyljodür leicht an, ohne dass sich Gas entwickelt.

Phosphorzinn giebt mit Aethyljodür Stannäthyl- und Distannäthyljodür sowie ein anderes flüssiges Jodür. Phosphorkupfer wird von Aethyljodür nicht angegriffen.

Stickstoffverbindungen des Aethyls.

Syn.: Aethyl-Ammoniake, Aethylamide.

§ 821. Es giebt vier organische Basen, deren Verbindungen mit Säuren Ammoniumoxydsalzen entsprechen, in welchen 1, 2, 3 oder 4 Atome Wasserstoff durch eben so viel Atome Methyl ersetzt worden sind.

Im isolirten Zustande gehören drei dieser Basen dem Typus Ammoniak an:

$$\text{Aethylamin} \quad C_4\,H_7\,N = N(C_4H_5)H_2 = N\begin{cases}C_4H_5\\H\\H,\end{cases}$$

$$\text{Diäthylamin} \quad C_8\,H_{11}\,N = N(C_4H_5)_2H = N\begin{cases}C_4H_5\\C_4H_5\\H,\end{cases}$$

$$\text{Triäthylamin} \quad C_{12}\,H_{15}\,N = N(C_4H_5)_3 = N\begin{cases}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{cases}$$

Die vierte Base entspricht im isolirten Zustande dem Typus Ammoniumoxydhydrat:

$$\text{Teträthyl-Ammoniumoxydhydrat} \quad C_{16}\,H_{21}\,N\,O_2 = N(C_4H_5)_4\,\left.\begin{matrix}O\\HO\end{matrix}\right\}.$$

An diese Körper schliessen sich noch einige andere an, welche zugleich Aethyl, Methyl und Amyl enthalten.

Ein bemerkenswerther Umstand ist die Reihenfolge in der Löslichkeit dieser Basen und ihrer Verbindungen. Das Aethylamin ist in Wasser fast eben so löslich, als das Ammoniak selbst, das Diäthylamin löst sich weniger leicht, das Triäthylamin noch weniger. Das Teträthyl-Ammoniumoxydhydrat ist seinerseits wieder so leicht löslich in Wasser, dass es sich mit dieser Flüssigkeit in allen Verhältnissen mischt und kaum im trocknen Zustande erhalten werden kann. Eine analoge Beziehung, aber im umgekehrten Sinne, findet bei den chlorplatinsauren Salzen dieser Basen statt; bei den drei ersten ist die Löslichkeit der chlorplatinsauren Salze um so grösser, je mehr die Base Aethyl enthält, so dass das chlorplatinsaure Triäthylamin so zu sagen in Wasser in allen Verhältnissen löslich ist; das chlorplatinsaure Teträthylammoniumoxydhydrat ist dagegen in Wasser nicht löslicher als der Platinsalmiak.

§ 822. **Aethylamin**, Aethyl-Ammoniak, Aethyliak, Aethyl-

amid, Aethamin, C_4H_7N. Diese von Wurtz [1]) im Jahre 1849 entdeckte Base bildet sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Aethylbromür und Aethyljodür:

$$\underbrace{C_4H_5Br}_{\text{Aethylbromür.}} + NH_3 = \underbrace{C_4H_7N}_{\text{Aethylamin.}}, HBr;$$

bei der Einwirkung von Kali auf Cyansäure- und Cyanursäureäther (siehe Bd. I. S. 449 und 454); von Mineralsäuren auf Sulfäthamsäure (§ 808). Alkohol und Aether bilden ebenfalls Aethylamin, wenn man sie in verschlossenen Gefässen mit Salmiak oder jodwasserstoffsaurem Ammoniak erhitzt. Das Aethylamin bildet sich ferner beim Erhitzen von saurem schwefligsaurem Aldehyd-Ammoniak (siehe Bd. I. Seite 742) mit Kalk (Gössmann).

Aethylbromür wirkt in der Kälte auf wässriges Ammoniak nur sehr langsam ein; jedoch kann man darin nach einigen Tagen die Gegenwart von bromwasserstoffsaurem Aethylamin nachweisen. Bei Anwendung von weingeistiger Ammoniaklösung findet schnellere Einwirkung statt. Hauptsächlich durch die Wärme eines Wasserbades gelingt es Aethylamin vermittelst Ammoniak und Aethyljodür oder Aethylbromür darzustellen (Hofmann).

Um Aethylamin nach dieser Methode zu bereiten, mengt man Aethyljodür mit einem gleichen Volumen absolutem Alkohol, und leitet in die in gelindem Sieden erhaltene Flüssigkeit trocknes Ammoniakgas. Da durch die Wärme Substanz verloren geht, so wird der Apparat so eingerichtet, dass die Dämpfe von Neuem sich verdichten können. Man kann zu diesem Zwecke eine tubulirte Retorte anwenden, deren vertikal gestellter Hals abgekühlt wird. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit fährt man noch einige Zeit fort, Ammoniak

---

1) Wurtz (1849), Compt. rend. XXVIII. p. 223, 323; XXIX. p. 169 u. 203; XXX. und XXXII. p. 414; Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXX. p. 467; Ann. der Chem. und Pharm. LXXI. p. 330; LXXVI. p. 317; Journ. für prakt. Chem. XLVII. p. 345; XLVIII. p. 238; LII. p. 213; Pharm. Centralbl. 1851 p. 166 und 177; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1849 p. 392; 1850 p. 443; Hofmann, Ann. der Chemie und Pharm. LXXV. p. 362; Strecker, ibid. LXXV. p. 46; Journ. für prakt. Chem. L. p. 56; Berthelot, Compt. rend. XXXIV. p. 802; Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXIII. p. 109; Journ. für prakt. Chem. LVI. p. 446; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1852 p. 551; Dünhaupt, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXVI. p. 374; Pharm. Centralbl. 1853 p. 944; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1853 p. 467; Gössmann (1854), Ann. der Chem. u. Pharm. XCI. p. 122.

hindurchzuleiten, und überlässt sie dann in einem verschlossenen Gefässe mehrere Tage lang sich selbst. Sobald alles Aethyljodür umgewandelt ist, wird die Flüssigkeit durch Wasser nicht mehr getrübt. Man dampft hierauf im Wasserbade ab und bringt den Salzrückstand in einen mit Gasentwickelungsrohr und Trichter versehenen Kolben. Durch letztere giesst man Kalilauge in den Kolben, erhitzt vorsichtig und fängt das sich entwickelnde Aethylamingas in Wasser auf. Will man diese Base im flüssigen Zustande und wasserfrei haben, so trocknet man das Gas, indem man es durch ein mit Kalistückchen gefülltes, U förmig gebogenes Rohr und darauf in eine, in einer Kältemischung stehende Röhre leitet, die sich nach beendigter Operation vor der Lampe schliessen lässt.

Wurtz stellt das Aethylamin durch Destillation von Cyansäureäther oder Cyanursäureäther mit Kali, Auffangen der sich entwickelnden Dämpfe in Salzsäure, Krystallisirenlassen des salzsauren Aethylamins und abermaliges Behandeln mit Kali dar. Der Apparat ist genau auf dieselbe Weise, wie bei der Darstellung des Methylamins (siehe Bd. I. Seite 688) zusammengesetzt; da sich aber das Aethylamin leichter condensirt und bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, so lässt man das Entwickelungsrohr in einen Kolben treten, der mit Eis oder besser noch mit einem Frostgemisch umgeben ist.

Ein anderes, sehr vortheilhaftes Verfahren der Darstellung des Aethylamins besteht nach Strecker darin, Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in Aether, und alsdann in das mit Wasser geschüttelte und von Aether befreite Product (rohes schwefelsaures Aethyloxyd) trocknes Ammoniakgas zu leiten. Das entstandene sulfäthaminsaure Ammoniak (§ 808) wird bis zur Verjagung von allem Ammoniak mit kohlensaurem Baryt oder Bleioxyd gekocht, und alsdann, nach Zusatz von Kalilauge, das durch Zersetzung der Sulfäthaminsäure frei werdende Aethylamin aus einer Retorte abdestillirt.

Nach Berthelot[1]) scheint sich beim Erhitzen von äthylschwefelsaurem Baryt mit weingeistigem Ammoniak in einer zugeschmolzenen

---

1) Berthelot (1853), Compt. rend. XXXVI. p. 1098; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVII. p. 372; Journ. für prakt. Chem. LIX. p. 508; Pharm. Centralbl. 1853 p. 494; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1853 p. 467.

Röhre bis auf 250°, und darauf folgende Destillation der entstandenen Masse mit Kali, Aethylamin zu bilden.

Gössmann's Methode[1]) scheint am geeignetsten, das Aethylamin am leichtesten darzustellen; sie gründet sich auf das Verhalten des zweifach schwefligsauren Aldehyd-Ammoniaks (schwefligsaures Acetyl-Ammoniumoxyd, § 436, Bd. I. S. 742) zu Kalk bei höherer Temperatur, wobei sich schwefelsaurer Kalk und Aethylamin bilden:

$$C_4H_3(NH_4)O_2, 2SO_2 + 2CaO, HO = C_4H_7N + 2CaO, SO_3 + 2HO.$$

Man hat hierbei nicht die umständliche Darstellung von krystallisirtem Aldehyd-Ammoniak nöthig, sondern man verwendet das rohe aldehydhaltige Destillat, wie man es aus Alkohol, Braunstein und Schwefelsäure erhält, versetzt es mit der gehörigen Menge von zweifach schwefligsaurem Ammoniak, verdunstet zur Trockne, vermischt die vollständig getrocknete Salzmasse mit dem Vierfachen eines Gemenges von Aetzkalk und Kalkhydrat, füllt das Gemisch in eine Retorte, bedeckt es darin noch mit einer Schicht Kalk, und erhitzt es möglichst rasch und stark, weil sonst Aldehyd und Ammoniak übergehen. Letzteres erhält man in der vorgeschlagenen Salzsäure stets als Einmengung, wenn man einen Ueberschuss von schwefligsaurem Salze angewendet hat. Der so gebildete Salmiak ist aber leicht durch ein Gemisch von Alkohol und Aether, womit man die Salzmasse behandelt und worin dieser unlöslich ist, zu entfernen. Das Verfahren, das rohe Aldehyddestillat anstatt des krystallisirten Aldehyd-Ammoniaks anzuwenden, gewährt ausserdem den Vortheil, dass man alles Aldehyd zur Bildung von Aethylamin benutzt, und weniger durch Verdunstung verliert.

Das Aethylamin ist eine leicht bewegliche und vollkommen wasserhelle Flüssigkeit, die bei 18,7° siedet, auf die Hand gegossen sich sogleich verflüchtigt und dabei ein Gefühl von Kälte erzeugt. In einem Gemisch von Aether und fester Kohlensäure wird das Aethylamin nicht fest. Bei 8° beträgt seine Dichte 0,6964. Seine Dampfdichte = 1,57—1,60.

Das Aethylamin riecht ausserordentlich stark nach Ammoniak; seine Kausticität lässt sich mit der des Kalis vergleichen. Ein Tröpfchen der Lösung bringt auf der Zunge einen brennenden Schmerz

1) Gössmann (1854), Ann. der Chem. und Pharm. XCI. p. 122.

und eine lebhafte Empfindung hervor. Es bläuet rothes Lakmuspapier und neutralisirt die Säuren ebenso vollständig wie das Ammoniak. Mit salzsaurem Gase zusammengebracht, verbreitet es sehr dicke, weisse Nebel. Jeder Tropfen Säure, welchen man in die Flüssigkeit fallen lässt, verursacht ein Zischen.

Nähert man dem Aethylamin einen brennenden Körper, so entzündet es sich und verbrennt mit gelber Flamme.

Mit Wasser vermischt sich das Aethylamin in allen Verhältnissen, erhitzt sich beim Mischen und giebt eine Lösung, die sich von dem gewöhnlichen Ammoniak durch eine gewisse Klebrigkeit unterscheidet. Durch fortgesetztes Sieden wird alles Aethylamin aus dieser Lösung entfernt.

Die Aethylaminlösung fällt die Metallsalze, ebenso wie dies die Methylaminlösung thut. Mit Kupfersalzen bildet sie einen blauen Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels zu einer dunkellasurblauen Flüssigkeit auflöst; jedoch ist das Kupferoxydhydrat in Aethylamin minder leicht löslich als das Methylamin. Die Lösung fällt Nickeloxydulsalze grün; der Niederschlag ist aber in überschüssigem Aethylamin nicht löslich. Platinchlorid wird nicht sogleich durch mässig concentrirte Aethylaminlösung gefärbt.

Bemerkenswerth ist die Löslichkeit der Thonerde in Aethylamin. Wenn man eine Alaunlösung mit Aethylamin fällt, so erhält man einen flockigen Niederschlag, der auf Zusatz von überschüssigem Aethylamin verschwindet, genau so, als ob man Kali zugesetzt hätte. Wurtz glaubt, dass das Aethylamin in der analytischen Chemie zur Trennung der Thonerde von dem Eisenoxyd angewendet werden kann.

Das Aethylamin treibt das Ammoniak aus seinen Verbindungen aus. Wenn man überschüssiges Aethylamin mit Salmiak mischt und zur Trockne abdampft, so bleibt nur salzsaures Aethylamin zurück. Wenn man ein Gemenge von überschüssigem Aethylamin mit Ammoniak zur Hälfte mit Schwefelsäure sättigt, so enthält der Rückstand schwefelsaures Aethylamin mit nur Spuren von schwefelsaurem Ammoniak.

Durch ein rothglühendes Porcellanrohr geleitet, giebt das Aethylamin viel Blausäure und Wasserstoffgas, sowie Ammoniak und etwas Kohlenwasserstoffgas.

Chlor wirkt sogleich auf eine Aethylaminlösung ein; es bilden sich Bichloräthylamin und salzsaures Aethylamin.

Wenn man eine concentrirte Lösung von Aethylamin mit Brom behandelt, so bemerkt man eine sehr lebhafte, von Wärmeentwickelung begleitete Reaction, und man erhält eine eigenthümliche Verbindung, welche wahrscheinlich Bibromäthylamin ist, von welcher ein Theil sich in dem zugleich entstandenen bromwasserstoffsauren Aethylamin auflöst.

Jod wirkt unmittelbar auf eine Aethylaminlösung unter Wärmeentwickelung und Bildung einer sehr dicken, dunkeln, blauschwarz gefärbten Flüssigkeit ein, welche Bijodäthylamin enthält. Zugleich bildet sich jodwasserstoffsaures Aethylamin.

Das Aethylamin wird von Senföl heftig absorbirt (siehe § 887, Allylgruppe, *Aethyl-Thiosinamin*).

Auf den thierischen Organismus wirkt das Aethylamin genau so wie Ammoniak [1]).

§ 823. Aethylaminsalze. Diese Salze entsprechen Ammoniumoxydsalzen, in welchen 1 At. Wasserstoff des Ammoniums durch sein Aequivalent Aethyl ersetzt worden ist.

Chlorwasserstoffsaures Aethylamin, Aethyl-Ammoniumchlorür, Aethyl-Salmiak, $C_4 H_7 N, H Cl$. Man erhält es, indem man die Dämpfe, die sich bei der Zersetzung von cyansaurem Aethyloxyd mit Kali entwickeln, in Salzsäure auffängt.

Man verfährt dabei wie bei der Darstellung des chlorwasserstoffsauren Methylamins (§ 384). Bei Anwendung von cyansaurem Aethyloxyd geht die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur sogleich unter beträchtlicher Wärmeentwickelung vor sich. Es ist zweckmässig, sich zu diesem Versuche eines Glases mit eingeriebenem Stöpsel zu bedienen, dessen Stöpsel befestigt ist, und welches gut abgekühlt wird. Durch ein- bis zweimaliges Umschütteln wird die Reaction beschleunigt. Nach Verlauf von fünf Minuten ist der Cyansäureäther verschwunden und man findet in der alkalisch reagirenden Flüssigkeit nur kohlensaures Kali und Aethylamin. Zur Trennung beider lässt man die Flüssigkeit in einem Kolben sieden, der mit einem rechtwinklig gebogenen Rohre versehen ist, und leitet die Aethylamindämpfe in ein Glas, das eine kleine Menge kaltes Wasser enthält. Nachdem die Flüssigkeit mit Salzsäure gesättigt worden

---

1) Orfila, Compt. rend. XXXIV. p. 90.

ist, dampft man zur Trockne ab und löst den Rückstand in absolutem siedenden Alkohol. Das Salz scheidet sich beim Erkalten aus.

Das chlorwasserstoffsaure Aethylamin krystallisirt in breiten Blättern, welche bei 76° anfangen zu schmelzen und bei 80° vollständig geschmolzen sind.

Das geschmolzene Salz erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen, halb durchscheinenden und zersprungenen Masse. Es ist ein sehr zerfliessliches Salz; aus seiner wässrigen Lösung setzen sich an einigen Stellen schöne Prismen ab. Es ist auch leicht löslich in absolutem Alkohol.

Wenn man es bis über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so giebt es Dämpfe von sich und fängt zwischen 315 und 320° an zu sieden.

Nach dem Erkalten erstarrt es zu einer milchweissen Masse, in der nichts Krystallinisches mehr zu bemerken ist. Das so veränderte Salz schmilzt nach dem Erkalten erst bei 260°.

Beim Behandeln mit Kaliumamalgam entwickelt sich Wasserstoff und es löst sich Aethylamin auf.

Wenn man einen Krystall von salpetrigsaurem Kali in eine mit Salzsäure versetzte Lösung von salzsaurem Aethylamin bringt, so entwickelt sich sogleich salpetrigsaures Aethyloxyd[1]:

$$\underbrace{C_4H_7N}_{\text{Aethylamin.}} + \underbrace{2\,NO_3}_{\text{Salpetrige Säure.}} = \underbrace{C_4H_5NO_4}_{\text{Salpetrigsaures Aethyloxyd.}} + 2\,HO + N_2.$$

Wenn man eine Auflösung von salpetrigsaurem Silberoxyd oder Kali mit salzsaurem Aethylamin destillirt, so findet lebhafte Stickstoffgasentwickelung statt und es destillirt salpetrigsaures Aethyloxyd über. Es bildet sich bei dieser Reaction auch eine sehr geringe Menge eines aromatischen, sehr scharfen Oeles, das auf Wasser schwimmt.

Eine Verbindung[2]) von chlorwasserstoffsaurem Aethylamin mit Quecksilbercyanid, $C_4H_7N, HCl, HgCy$ erhält man in farblosen Blättern, die sich leicht in Wasser, schwer in kaltem Weingeist lösen, wenn man eine Lösung von chlorwasser-

---

1) Hofmann, Ann. der Chem. und Pharm. LXXV. p. 362.

2) Kohl u. Swoboda (1852), Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIII. p. 342; Journ. für prakt. Chem. LVIII. p. 269; Pharm. Centralbl. 1852 p. 954; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852. p. 552.

stoffsaurem Aethylamin mit Quecksilbercyanid im Wasserbade abdampft.

Chlorquecksilbersaures Aethylamin, $C_4H_7N, HgCl, HCl$. Man erhält diese Verbindung, indem man gleiche Aequivalente von Quecksilberchlorid und chlorwasserstoffsaurem Aethylamin mit einander mengt. Sie krystallisirt leichter als die entsprechende Methylaminverbindung; sie bildet aber keine so grossen Krystalle. Aus ihrer alkoholischen Lösung scheidet sie sich in kleinen, weissen Blättchen ab.

Chlorgoldsaures Aethylamin, $C_4H_7N, AuCl_3, HCl$. Es wird wie das vorhergehende Salz dargestellt und bildet sehr schöne prismatische Krystalle, die goldgelb sind und sich leicht in Wasser, Aether und Alkohol lösen.

§ 824. Chlorplatinigsaure Aethylaminverbindungen. Die vermittelst Aethylamin und Platinchlorür dargestellten Verbindungen sind denen analog, die man aus Platinchlorür und Ammoniak und Methylamin (vergl. Bd. I. S. 689) erhält.

α) Die Verbindung $2 C_4H_7N + 2 PtCl = C_8H_{13}PtN_2, PtCl, HCl$, welche dem grünen Magnus'schen Salze entspricht, erscheint als ein rehfarbenes, in Wasser unlösliches Pulver, das sich sogleich unter bedeutender Wärmeentwickelung bildet, wenn Aethylamin auf Platinchlorür einwirkt.

β) Wenn man die vorstehende Verbindung mit überschüssigem Aethylamin erhitzt, so erhält man ein Salz, welches die Elemente von 2 At. Aethylamin und 1 At. Platinchlorür enthält $2 C_4H_7N, PtCl = C_8H_{13}PtN_2, HCl$. Es ist das salzsaure Salz der Base, welche in der vorhergehenden Verbindung enthalten ist; es entspricht dem chlorwasserstoffsauren Diplatosamin von Reiset.

Es bildet prächtige, farblose, prismatische Krystalle, die ziemlich löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol sind.

Um kein Aethylamin zu verlieren, ist es anzurathen, die Darstellung dieser Verbindung in einem vor der Lampe zugeblasenen Kolben vorzunehmen und denselben in ein Wasserbad zu stellen. Nach einiger Zeit löst sich das rehfarbene Pulver auf, bisweilen ganz und gar, bisweilen einen schwarzen Rückstand hinterlassend, welcher beim Erhitzen detonirt und wahrscheinlich dem Knallplatin entspricht. Man filtrirt und dampft zum Krystallisiren ab.

Aus dem vorstehenden Salze und schwefelsaurem Silberoxyd er-

hält man durch doppelte Zersetzung ein *schwefelsaures Salz*, $2\ C_8\ H_{13}\ Pt\ N_2,\ 2\ (S\ O_3,\ H\ O)$ in Gestalt farbloser, ziemlich grosser Krystalle, die sich in Wasser, nicht aber in Alkohol lösen.

Chlorplatinsaures Aethylamin, Aethyl-Platinsalmiak, $C_4\ H_7\ N,\ Pt\ Cl_2,\ H\ Cl$. Man stellt diese Verbindung dar, indem man concentrirte Lösungen von Platinchlorid und salzsaurem Aethylamin mischt und Alkohol zusetzt. Der sich bildende gelbe Niederschlag wird ausgepresst und in siedendem Wasser gelöst. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Salz in schönen, dunkelorangegelben Tafeln aus.

Verbindungen von Palladiumchlorür mit Aethylamin[1]). Das Palladiumchlorür verhält sich gegen Aethylamin gerade so wie das Platinchlorür.

α) Vermischt man eine Lösung von Palladiumchlorür mit ammoniakfreiem Aethylamin, so entsteht ein röthlichgelber, krystallinischer Niederschlag, welcher wahrscheinlich $2\ C_4\ H_7\ N + 2\ Pd\ Cl = C_8\ H_{13}\ Pd\ N_2,\ Pd\ Cl,\ H\ Cl$ ist. Er ist löslich in einem Ueberschuss von Aethylamin. Mischt man zu der farblosen Lösung Salzsäure, so entsteht ein blassgelber Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch und dunkelgelb wird.

β) Aus der farblosen Lösung des vorstehenden gelben Salzes in Aethylamin setzen sich beim Verdunsten farblose Prismen ab, welche wahrscheinlich $2\ C_4\ H_7\ N + Pd\ Cl = C_8\ H_{13}\ Pd\ N_2,\ HCl$ enthalten.

γ) Wenn man eine wässrige Lösung von salzsaurem Aethylamin mit überschüssigem Palladiumchlorür gemischt im Wasserbade abdampft, so erhält man grosse Krystalle, welche federbartförmig gruppirt, im durchgehenden Lichte schön roth, im auffallenden schwarz sind. Diese Krystalle enthalten $C_4\ H_7\ N,\ Pd\ Cl,\ H\ Cl$.

δ) Uebergiesst man Palladaminchlorür (ammoniakalisches Palladiumchlorür, $N\ H_3,\ B\ Cl = N\ H_2\ Pd,\ H\ Cl$) mit überschüssigem, wässrigem Aethylamin, so verschwindet bald die gelbe Färbung des ersteren, und unter schwachem Erwärmen löst sich dieses zu einer farb-

---

1) Reckenschuss (1852), Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXIII. p. 343; Journ. für prakt. Chem. LVIII. p. 271; Pharmac. Centralbl. 1852 p. 952; Hugo Müller (1853), Annal. der Chem. und Pharm. LXXXVI. p. 366; Journ. f. prakt. Chem. LIX. p. 49; Pharm. Centralbl. 1853 p. 266; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1853 p. 389.

losen Flüssigkeit auf, die beim Erkalten farblose Krystalle ausscheidet, welche wahrscheinlich $C_4 H_7 N, NH_3, Pd Cl$ enthalten.

Aus der Lösung dieses Salzes fällt Salzsäure salzsaures Palladamin.

Mit Ausnahme von γ) ist noch keine dieser Verbindungen analysirt worden.

§ 825. Salpetersaures Aethylamin. Dieses Salz ist leicht durch Sättigen von Aethylamin mit Salpetersäure zu erhalten. Aus der im Wasserbade abgedampften Lösung setzen sich zuweilen Krystalle in Form leichter, sehr zerfliesslicher Schuppen ab, welche die syrupartige Flüssigkeit, in deren Mitte sie sich gebildet haben, völlig anzufüllen scheinen. Dieses Salz zersetzt sich bei der trocknen Destillation und giebt eine grosse Menge eines entzündlichen Gases, sowie eine braune, wässrige Flüssigkeit, auf welcher einige Oeltröpfchen von eigenthümlichem, unangenehmen Geruch schwimmen. In der Retorte bleibt Kohle zurück.

Aethylaminsulfhydrat. Es lassen sich leicht Krystalle dieser Verbindung erhalten, wenn man Schwefelwasserstoffgas in einen Ballon leitet, der wasserfreies Aethylamin enthält und mit Eis umgeben ist. Die inneren Wände des Ballons überziehen sich mit farblosen Krystallen. Das Aethylaminsulfhydrat ist ein sehr leicht schmelzbares und flüchtiges Salz. Beim Erkalten erstarrt das geschmolzene Salz von Neuem zu schönen Krystallen, die schiefe Prismen mit rechtwinkliger Base und vierflächiger Zuspitzung zu sein scheinen. Der Dampf dieses Salzes ist entzündlich. An der Luft färbt sich diese Verbindung gelb, zieht Feuchtigkeit an und verwandelt sich in gelbe Tröpfchen. Ihre Lösung löst Schwefelantimon zu einer farblosen Flüssigkeit auf, aus welcher sich beim Abdampfen ein orangegelbes Pulver ausscheidet.

Schwefelsaures Aethylamin. Zerfliessliches, nicht krystallisirbares, in Alkohol sehr lösliches Salz, das im leeren Raume zu einer durchscheinenden Masse von gummiähnlichem Ansehen eintrocknet.

Die Löslichkeit dieses Salzes in Alkohol gestattet das Methylamin vom Aethylamin zu trennen. Angenommen, man habe ein Gemenge von Ammoniak, Methylamin und Aethylamin, so kann man, behufs der Trennung dieser drei Basen, die Flüssigkeit mit Salzsäure sättigen, zur Trockne abdampfen und den Rückstand mit abso-

kaltem Alkohol behandeln. Es bleibt fast aller Salmiak zurück, während sich die beiden anderen salzsauren Salze lösen. Nachdem man beide in schwefelsaure Salze verwandelt hat, behandelt man von Neuem mit Alkohol, worin sich nur das schwefelsaure Aethylamin auflöst.

§ 826. Kohlensaures Aethylamin. Das wasserfreie Salz, das man mit trocknem Aethylamin und trockner Kohlensäure erhält, ist äthyl-carbaminsaures Aethylamin (§ 124; Bd. I. S. 242).

Neutrales oxalsaures Aethylamin. Man stellt dieses Salz direct durch Sättigen von Aethylamin mit Oxalsäure dar. Durch Abdampfen der Lösung erhält man gerade rhombische Säulen.

Wenn man oxalsaures Aethylamin erhitzt, so zersetzt es sich leicht, verliert 2 At. Wasser und verwandelt sich in Diäthyl-Oxamid (§ 156; Bd. I. S. 319):

$$\underbrace{C_4H_2O_8, 2\,C_4H_7N}_{\text{Oxalsaures Aethylamin.}} = \underbrace{C_{12}H_{12}N_2O_4}_{\text{Diäthyl-Oxamid.}} + 4\,HO.$$

Wird oxalsaures Aethylamin mit überschüssiger Oxalsäure gemengt, und das Gemenge im Oelbade bei 180° erhitzt, so bildet sich eine gewisse Menge Aethyl-Oxaminsäure (§ 161; Bd. I. S. 326).

Essigsaures Aethylamin. Wenn man Aethylamindämpfe in einen Ballon leitet, der krystallisirbare Essigsäure enthält und in einem Frostgemisch steht, so erhält man das essigsaure Aethylamin als blendend weisse, sehr zerfliessliche, krystallinische Masse. Wasserfreie Phosphorsäure wirkt heftig auf dieses Salz ein und verkohlt es, ohne eine dem Acetonitril (Aethylcyanür) entsprechende Verbindung zu bilden.

§ 827. Diäthylamin[1]) oder Diäthyl-Ammoniak, $C_8H_{11}N = N(C_4H_5)_2H$. Diese Base bildet sich bei der Einwirkung von Aethylbromür auf Aethylamin.

Eine wässrige Lösung von Aethylamin wird in der Wärme heftig von Aethylbromür angegriffen; aus der Flüssigkeit setzen sich beim Erkalten nadelförmige Krystalle von *bromwasserstoffsaurem Diäthylamin* ab. Durch Destillation dieses Salzes mit Kali lässt sich die Base abscheiden: das Diäthylamin geht als sehr flüchtige, nicht

1) Hofmann (1850), Ann. der Chem. u. Pharm. (3) LXXVIII. p. 263.

entzündliche Flüssigkeit über, die sich sehr leicht in Wasser löst und alkalisch reagirt.

Sie siedet bis 57°. Wenn man sie in Salzsäure auflöst und zu der Lösung Platinchlorid setzt, so erhält man das in orangerothen Körnern krystallisirende *Platindoppelsalz* $C_8 H_{11} N$, $Pt Cl_2$, $H Cl$.

§ 828. T r i ä t h y l a m i n[1] oder Triäthyl-Ammoniak, $C_{12} H_{15} N = N (C_4 H_5)_3$. Man erhält diesen Körper durch die Einwirkung von Aethylbromür auf Diäthylamin.

Das Gemenge einer concentrirten Lösung von Diäthylamin und Aethylbromür erstarrt nach kurzem Sieden zu einer aus sehr schönen, fasrigen, oft mehrere Zoll langen Krystallen bestehenden Masse von *bromwasserstoffsaurem Triäthylamin*. Durch Destillation dieser Verbindung mit Kali lässt sich das Alkali abscheiden: es erscheint als farblose, stark alkalisch reagirende, sehr flüchtige, entzündliche Flüssigkeit, die sich in Wasser ziemlich leicht, jedoch weniger leicht als das Diäthylamin löst.

Eine vortheilhafte Methode Triäthylamin darzustellen, besteht darin, Teträthylammoniumoxydhydrat zu destilliren, da das diesem Hydrat entsprechende Jodid leicht durch die Einwirkung von überschüssigem Aethyljodür auf Ammoniak erhalten werden kann.

Das c h l o r p l a t i n s a u r e T r i ä t h y l a m i n, $C_{12} H_{15} N$, $Pt Cl_2$, $H Cl$ ist ein sehr schönes Salz. Es ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt beim Erkalten einer concentrirten Lösung in sehr regelmässigen, schönen, orangegelben Rhomben von einem Zoll Durchmesser. Bei 100° schmilzt es etwas.

Mit Aethyljodür gemischt, bildet das Triäthylamin Teträthyl-Ammoniumjodür:

$$\underbrace{N(C_4 H_5)_3}_{\text{Triäthyl-amin.}} + \underbrace{C_4 H_5 J}_{\text{Aethyl-jodür.}} = \underbrace{N(C_4 H_5)_4 J}_{\text{Teträthyl-Ammoniumjodür.}}.$$

Siehe § 1107 und § 1108 C a p r o n s ä u r e r e i h e, *Amylgruppe*, die homologen Basen: *Diäthylamylamin* u. *Methyläthylamylamin*).

§ 829. T e t r ä t h y l - A m m o n i u m v e r b i n d u n g e n[2]). Das

---

1) H o f m a n n (1850), a. a. O.

2) H o f m a n n (1851), Ann. der Chem. und Pharm. LXXVIII p. 253; Journ. f. prakt. Chem. LIII. p. 390; Pharm. Centralbl. 1851 p. 772, 787; L i e b i g und K o p p's Jahresber. 1851 p. 482.

Teträthyl-Ammoniumjodür bildet sich durch directe Verbindung des Aethyljodür mit Triäthylamin.

Wenn man zu völlig wasserfreiem Aethyljodür über Kalihydrat getrocknetes Triäthylamin setzt, so erfolgt in der Mischung unter schwacher Wärmeentwickelung eine geringe Trübung. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Reaction ganz ruhig, und nach einigen Augenblicken ist die Flüssigkeit in eine weisse feste Krystallmasse von Teträthyl-Ammoniumjodür verwandelt. Setzt man die frisch bereitete Mischung einige Augenblicke der Temperatur des siedenden Wassers aus, so findet eine gewaltsame Reaction statt, und man verliert Substanz, wenn man nicht die Substanzen in 4 Fuss langen, zugeschmolzenen Glasröhren auf einander einwirken lässt.

Man lässt das Product aus Wasser krystallisiren. Durch doppelte Zersetzung dieses Jodürs mit Silberverbindungen erhält man die übrigen Teträthyl-Ammoniumverbindungen.

Teträthyl-Ammoniumoxydhydrat, $C_{16}H_{21}NO_2 = N(C_4H_5)_4O, HO$. Wenn man zu einer Lösung von Teträthyl-Ammoniumjodür frisch gefälltes Silberoxyd setzt und gelinde erwärmt, so erhält man Silberjodür und die Flüssigkeit enthält Teträthyl-Ammoniumoxydhydrat.

Diese Lösung ist klar und farblos, reagirt stark alkalisch und besitzt einen ätzenden Geschmack, welcher die Bitterkeit des Chinins mit der Schärfe der ätzenden Alkalien vereinigt. Die concentrirte Lösung zerstört die Epidermis und verseift die Fette wie Kalilauge. Ebenso wie siedendes Kali führt sie Furfuramid in Furfurin über, zersetzt den Oxalsäureäther in Oxalsäure und Alkohol und kann in Trommer's Zuckerprobe dem Kali substituirt werden. Ihr Verhalten zu Metalloxyden ist gleichfalls dem der Alkalien analog, wie folgt:

Barytsalze:	Weisser Niederschlag, im Ueberschuss nicht löslich;
Strontiansalze:	Dieselbe Reaction;
Kalksalze:	Dieselbe Reaction;
Magnesiasalze:	Dieselbe Reaction;
Thonerdesalze:	Weisser, gallertartiger Niederschlag, löslich im Ueberschuss der Base;
Chromoxydsalze:	Grünlicher Niederschlag, unlöslich im Ueberschuss der Base;

Nickeloxydulsalze:	Apfelgrüner Niederschlag, unlöslich im Ueberschuss;
Kobaltoxydulsalze:	Röthlicher Niederschlag, unlöslich im Ueberschuss;
Manganoxydulsalze:	Weisslicher Niederschlag, unlöslich im Ueberschuss;
Eisenoxydulsalze:	Grüner Niederschlag, unlöslich im Ueberschuss;
Eisenoxydsalze:	Brauner Niederschlag, unlöslich im Ueberschuss;
Zinkoxydsalze:	Weisser Niederschlag, löslich im Ueberschuss;
Bleioxydsalze:	Dieselbe Reaction;
Quecksilberoxydulsalze:	Schwarzer Niederschlag, unlöslich im Ueberschuss;
Quecksilberoxydsalze:	Rother Niederschlag, der durch einen Ueberschuss der Base zu gelbem Oxyde wird;
Kupferoxydsalze:	Blauer Niederschlag, beim Sieden sich schwärzend;
Kadmiumoxydsalze:	Weisser Niederschlag, im Ueberschuss unlöslich;
Wismuthoxydsalze:	Dieselbe Reaction;
Antimonoxydsalze:	Weisser Niederschlag, löslich im Ueberschuss;
Goldsalze:	Gelber Niederschlag eines Doppelsalzes;
Platinsalze:	Dieselbe Reaction;
Silberoxydsalze:	Brauner Niederschlag, unlöslich im Ueberschuss.

Kaliumamalgam ist auf die Lösung des Teträthyl-Ammoniumoxydhydrates ohne alle Wirkung.

Eine alkalisch gemachte Lösung von Jodkalium fällt aus der Lösung von Teträthyl-Ammoniumoxydhydrat Krystalle von Teträthyl-Ammoniumjodür, da dieses Salz in einer alkalischen Flüssigkeit unlöslich ist.

Eine mässig concentrirte Lösung von Teträthyl-Ammoniumoxydhydrat lässt sich ohne Veränderung bis zum Sieden erhitzen; erst

bei sehr lange Zeit fortgesetztem Abdampfen tritt allmälig Zersetzung ein. Dieselbe Veränderung erfolgt selbst im Wasserbade, wenn die Base vorher zur Trockne verdampft wird. Die concentrirte Lösung der Base setzt nach einigen Tagen im luftleeren Raume lange, haarfeine Nadeln ab, welche ausserordentlich zerfliesslich sind und mit grosser Begierde Kohlensäure anziehen.

Wenn man eine Lösung von Teträthyl-Ammoniumoxydhydrat erhitzt, so erhält man Wasser, Triäthylamin und ölbildendes Gas:

$$\underbrace{C_{16}H_{21}NO_2}_{\text{Teträthyl-Ammonium-oxydhydrat.}} = 2\,HO + \underbrace{C_{12}H_{15}N}_{\text{Triäthylamin.}} + \underbrace{C_4H_4}_{\text{Oelbildendes Gas.}}$$

Beim Sieden mit Aethyljodür giebt die Lösung des Teträthyl-Ammoniumoxydhydrates Aethyloxydhydrat (Alkohol) und Triäthylammoniumjodür.

Durch Chlor, Brom und Jod wird die Base in Substitutionsproducte verwandelt, welche keine basischen Eigenschaften mehr besitzen. Die gebromte Verbindung krystallisirt aus Alkohol in prächtigen, orangegelben Nadeln. Die gejodete Verbindung ist auch sehr schön, man erhält sie, indem man entweder Jod zu der Lösung der Base setzt, oder Teträthyl-Ammoniumjodür der Einwirkung der Luft aussetzt.

Die Cyansäure bildet mit der Base eine krystallinische Verbindung, den Teträthyl-Harnstoff, d. i. Harnstoff, in welchem die vier Atome Wasserstoff durch ihr Aequivalent Aethyl ersetzt worden sind.

Die Teträthyl-Ammoniumoxydsalze werden erhalten entweder durch Sättigen des Hydrates mit den entsprechenden Säuren, oder durch Behandeln des Jodürs mit Silbersalzen.

Teträthyl-Ammoniumjodür, $C_{16}H_{20}NJ = N(C_4H_5)_4J$. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist weiter oben angegeben worden. Es bildet grosse, in Wasser leicht lösliche Krystalle, die sich auch in Alkohol, nicht aber in Aether lösen. Wenn man dieses Salz krystallisiren lassen will, so muss man die Anwendung von siedendem Wasser vermeiden, weil sich bei Zutritt der Luft immer eine

kleine Menge einer krystallinischen, jodhaltigen Verbindung bildet[1]), die das Salz verunreinigt.

Es ist unlöslich in einer alkalischen Flüssigkeit; wenn man daher Kali zu einer wässrigen Lösung dieses Salzes setzt, so erstarrt dieselbe zu einer krystallinischen Masse.

Beim schnellen Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich in Aethyljodür und Triäthylamin, welche anfangs getrennt destilliren, sich aber in der Vorlage von Neuem mit einander verbinden.

Durch doppelte Zersetzung mit Silbersalzen bildet es Jodsilber und andere Teträthyl-Ammoniumoxydsalze.

Die *Quecksilberjodidverbindung*, $C_{16}H_{20}NJ, 5HgJ = N(C_4H_5)_4J. 5HgJ$. Man erhält sie beim Kochen von Quecksilberjodid mit einer Lösung von Teträthyl-Ammoniumjodür; ersteres verwandelt sich in eine gelbe Verbindung, welche schmilzt und sich als schwere, durchsichtige Flüssigkeit am Boden des Gefässes ansammelt. Beim Erkalten erstarrt sie zu spröder Krystallmasse. Dieselbe Substanz bildet sich, wenn man einen grossen Ueberschuss von Quecksilberchlorid zu einer Teträthyl-Ammoniumjodidlösung fügt. Es entsteht ein weisser, krystallinischer Niederschlag, welcher ein Gemenge der Jodverbindung mit der entsprechenden Chlorverbindung ist. Durch Kochen mit Wasser wird die letztere entfernt, während die erstere als unlösliche, geschmolzene Masse zurückbleibt.

Das Teträthyl-Ammoniumchlorür ist ein krystallisirbares, leicht lösliches und zerfliessliches Salz.

Die *Quecksilberchloridverbindung*, $C_{16}H_{20}NJ, 5HgCl = N(C_4H_5)_4J, 5HgCl$. Wenn man Lösungen von Quecksilberchlorid und Teträthyl-Ammoniumchlorür mit einander mischt, so werden

---

1) Nach Weltzien (Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVI p. 292) bildet das Product der Einwirkung von Luft auf Teträthylammoniumjodür schwarzrothe, dem übermangansauren Kali ähnliche Krystalle, die sich nicht aus Alkohol, worin sie jedoch löslich sind, umkrystallisiren lassen, wohl aber aus Jodammonium oder aus einer alkoholischen Lösung von Jodkalium. Mit concentrirter Kalilauge gekocht, entsteht neben Jodkalium und jodsaurem Kali eine neue jodhaltige, durch Salpetersäure ausfällbare krystallinische Substanz, die aus Alkohol umkrystallisirt werden kann. Die schwarzrothen Krystalle enthalten 17,7—18,3 Proc. Kohlenstoff, 4,5—4,6 Proc. Wasserstoff und 73,08—73,4 Proc. Jod; ob der 1,2—1,6 Proc. betragende Stickstoffgehalt wesentlich ist, bleibt unentschieden.

Blättchen gefällt, welche besonders in der Wärme in Wasser und Salzsäure leicht löslich sind.

Die *Platinchloridverbindung*, $C_{16}H_{20}NCl, PtCl_2 = N(C_4H_5)_4Cl, PtCl_2$. Ein krystallinischer, orangegelber Niederschlag, der sich beim Mischen einer Lösung von Platinchlorid mit einer Lösung von Teträthyl-Ammoniumchlorür bildet. Er ist löslich in viel Wasser, kaum löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Aus der wässrigen Lösung erhält man die Verbindung in schönen Oktaëdern.

Die *Goldchloridverbindung*, $C_{16}H_{20}NCl, AuCl_3 = N(C_4H_5)_4Cl, AuCl_3$. Ein etwas krystallinisches, citronengelbes Pulver, welches sich beim Mischen von Goldchlorid mit Teträthyl-Ammoniumchlorür bildet. In kaltem Wasser und in Salzsäure löst es sich nur sehr wenig; man kann es aber aus siedendem Wasser umkrystallisiren.

Teträthyl-Ammoniumbromür ist ein krystallisirbares, zerfliessliches Salz.

Salpetersaures Teträthyl-Ammoniumoxyd. Sehr zerfliessliche Nadeln.

Schwefelsaures Teträthyl-Ammoniumoxyd. Krystallisirbares, zerfliessliches Salz.

Phosphorsaures Teträthyl-Ammoniumoxyd. Man erhält das pyrophosphorsaure und das gewöhnliche phosphorsaure Salz, wenn man einen Ueberschuss des entsprechenden Silbersalzes mit einer Lösung von Teträthyl-Ammoniumjodür erhitzt. Es sind krystallisirbare zerfliessliche Salze. Das phosphorsaure Salz reagirt alkalisch.

Kohlensaures Teträthyl-Ammoniumoxyd. Ein krystallisirbares, leicht lösliches Salz.

§ 830. Verbindungen des Methyl-Triäthyl-Ammonium[1]). Ein Gemenge von Triäthylamin und Methyljodür erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit zu einer Krystallmasse; in der Siedehitze geschieht dies sogleich. Sie ist das Methyl-Triäthyl-Ammoniumjodür, d. h. Ammoniumjodür, in welchem 1 At. Wasserstoff durch Methyl und die anderen 3 Atome durch Aethyl ersetzt worden sind, $C_{14}H_{18}NJ = N(C_2H_3)(C_4H_5)_3, J$.

---

1) Hofmann (1851), Ann. der Chem. u. Pharm. LXXVIII. p. 277; Journ. f. prakt. Chem. LIII. p. 396; Pharm. Centralbl. 1851 p. 787.

Dieses Salz hat dieselben Eigenschaften wie das Teträthyl-Ammoniumjodür. Es ist äusserst löslich in Wasser. Die Lösung ist neutral und sehr bitter. In einer alkalischen Flüssigkeit ist es unlöslich.

Das Methyl-Triäthyl-Ammoniumoxydhydrat wird vermittelst dieses Jodürs und Silberoxyd dargestellt. Seine Lösung ist ausserordentlich ätzend und bitter. Sie trocknet im leeren Raume zu einer krystallinischen Masse ein, deren Eigenschaften dieselben wie die des Teträthyl-Ammoniumoxydhydrates sind.

Es bildet krystallisirbare, in Wasser leicht lösliche Salze.

Die *Platinchloridverbindung*, $C_{14}H_{18}NCl, PtCl_2$ wird durch Fällen von Methyl-Triäthyl-Ammoniumchlorür mit einer Lösung von Platinchlorid erhalten.

(Siehe § 1108 und 1109 in der Capronsäurereihe, die homologen Verbindungen der Basen *Amyl-Triäthyl-Ammonium* und *Methyl-Diäthyl-Amyl-Ammonium*).

Gechlorte, gebromte und gejodete Derivate des Aethylamins[1]).

§ 831. Bichloräthylamin, $C_4H_5Cl_2N$. Chlor wirkt sogleich auf eine Aethylaminlösung ein. Die Reaction geht unter Wärmeentwickelung vor sich und ist mit einer geringen Stickstoffentwickelung begleitet. Es bilden sich Bichloräthylamin und salzsaures Aethylamin. Um das Bichloräthylamin darzustellen, leitet man gewaschenes Chlorgas in eine ziemlich verdünnte Lösung von Aethylamin, die in einer 3 Centimeter dicken Röhre enthalten ist, an welcher sich unten eine Röhre von nur einem Centimeter Durchmesser angeblasen befindet. In dem Masse, als das Chlor in der Lösung ankommt, wird es absorbirt, und wenn man die Flüssigkeit nicht durch Eis abkühlt, kann die Wärmeentwickelung eine theilweise Zersetzung des Productes veranlassen. Das Bichloräthylamin, welches sich mit der grössten Leichtigkeit bildet, fällt in grossen Tropfen in der Lösung nieder und sammelt sich in der engen Röhre an, in welcher sich das nun fertige Product der zersetzenden Ein-

1) Wurtz (1850), Ann. de Chim. et de Phys. (3) LXXX. p. 474.

wirkung des Chlors entzogen findet. Die Reaction ist vollendet, sobald das Chlor nicht mehr absorbirt wird. Man findet dann in drei neuen Röhren eine gelbe, helle Flüssigkeit, in welcher sich oft viele Krystalle befinden, die ohne Zweifel durch überschüssiges Chlor entstanden sind. Man schüttelt diese Flüssigkeit mit etwas Wasser und rectificirt sie über Chlorcalcium.

Das Bichloräthylamin ist eine hellgelbe, sehr bewegliche Flüssigkeit, die durchdringend riecht und dabei zu Thränen und zum Husten reizt. Sie siedet bei 91°, destillirt leicht über und condensirt sich zu einer hellen Flüssigkeit, aus welcher sich nach einigen Tagen oft kleine, farblose Blättchen ausscheiden. Wird der Dampf in einer Röhre überhitzt, so detonirt derselbe, ohne jedoch die Röhre zu zersprengen.

Durch überschüssiges Chlor wird das Bichloräthylamin in eine feste, in kleinen Schuppen krystallisirende Verbindung verwandelt.

Flüssiges Ammoniak zersetzt es und löst es allmälig auf. Aetzkali zersetzt es langsam, es bildet sich Chlorkalium, essigsaures Kali und Ammoniak[1]:

$$C_4H_5Cl_2N + 3\,KO + HO = C_4H_3KO_4 + NH_3 + 2\,KCl.$$

Das Bichloräthylamin verbindet sich nicht mit den Säuren.

Bibromäthylamin, $C_4H_5Br_2N$. Wenn man eine concentrirte Lösung von Aethylamin mit Brom behandelt, so findet eine sehr lebhafte, von Wärmeentwickelung begleitete Reaction statt. Um diese Reaction zu mässigen, ist es anzurathen, das Brom in kleinen Quantitäten zuzusetzen und die Aethylaminlösung mit Eis abzukühlen. Jeder Tropfen Brom, der in die Flüssigkeit fällt, verursacht auf der Oberfläche die Bildung dicker, weisser Wolken, nach einigen

---

1) Die Umwandlung des Bichloräthylamins durch Kali ist ähnlich der des gechlorten Aethyläthers (siehe § 738) durch dieselbe Base, wobei das Aethyl durch Chlor in Chloracetyl, d. h. in Acetyl verwandelt wird, in welchem O_2 durch Cl_2 ersetzt worden ist. Dieser Anschauungsweise gemäss entspricht das Bichloräthylamin dem Acetamid:

$$\text{Bichloräthylamin}\ N\left\{\begin{array}{l}C_4H_3Cl\\H\\H\end{array}\right.$$

$$\text{Acetamid}\ N\left\{\begin{array}{l}C_4H_3O_2\\H\\H\end{array}\right.$$

Augenblicken entfärbt sich der zu Boden gesunkene Bromtropfen, verändert sich und verschwindet endlich. Es bildet sich ohne Zweifel Bibromäthylamin, welches sich aber in der zu gleicher Zeit entstandenen concentrirten Lösung von bromwasserstoffsaurem Aethylamin auflöst. Wenn die Reaction beendigt ist, was man daran erkennt, dass Brom in der orangegelb gefärbten, neutralen Flüssigkeit nicht mehr entfärbt wird, findet man am Boden der wässrigen Flüssigkeit eine kleine Menge einer gefärbten ölähnlichen Flüssigkeit, welche wahrscheinlich Bibromäthylamin ist. Der grösste Theil dieser Substanz bleibt in der wässrigen Flüssigkeit. Man kann dieselbe daraus gewinnen, indem man die Flüssigkeit mit Aether schüttelt und die ätherische Lösung verdampfen lässt. Man erhält so eine orangegelb gefärbte Flüssigkeit, welche beim Schütteln mit einer schwachen Aetzkalilösung eine kleine Menge überschüssiges Brom verliert und frei wird.

Das Bibromäthylamin ist schwerer als Wasser und von stechendem Geruche, der an den der Chlorverbindung erinnert. Dieser Körper ist nicht analysirt worden.

Bijodäthylamin, $C_4H_5J_2N$. Sehr dicke, dunkle, blauschwarz gefärbte Flüssigkeit, aus welcher sich bei der Destillation Jod entwickelt. Wenn man die Temperatur steigert, so geht sogleich eine dunkelbraune Flüssigkeit über und es bleibt ein Kohlenrückstand. Alkohol und Aether lösen sie auf. Aetzkali zersetzen sie nicht sogleich, wodurch bewiesen wird, dass das Jod substituirend in die Substanz eingetreten ist; nach Verlauf eines Tages ist jedoch die Zersetzung vollständig vor sich gegangen: es bildet sich Jodkalium, etwas jodsaures Kali und eine ziemlich bedeutende Menge eines gelben, krystallinischen Körpers, der sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol löst und aus der weingeistigen Lösung nicht krystallisirt erhalten werden kann. Diese Substanz scheint ein Gemenge und nicht die dem Jodoform homologe Verbindung $C_4H_3J_3$ zu sein.

Salpetrigsaures Aethyloxyd.

Syn. Salpetrigsaurer Aether, Salpeteräther, Salpeternaphta.

Zusammensetzung: $C_4 H_5 N O_4 = C_4 H_5 O, N O_3$.

§ 832. Dieser von Kunkel im Jahre 1681 entdeckte Aether[1]) bildet sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Alkohol und auf Aethylamin; aus Alkohol und Salpetersäure entsteht er neben Aldehyd und anderen Körpern[2]).

Nach Liebig verfährt man bei der Darstellung des Salpeteräthers auf folgende Weise: Man leitet einen Strom salpetrigsaures Gas in verdünnten Alkohol und condensirt das Product in einen abgekühlten Ballon. Zu diesem Zwecke erhitzt man im Wasserbade in einer geräumigen Retorte 1 Th. Stärkemehl mit 10 Th. Salpetersäure von 1,3, und führt das sich entwickelnde Gas in eine Woulf'sche Flasche, welche etwa zu $^2/_3$ mit 2 Th. Alkohol von 85 Proc. und 1 Th. Wasser angefüllt ist, und in einem Frostgemische steht. Mit dieser Flasche verbindet man ein langes Rohr, welches in eine gleichfalls abgekühlte Vorlage führt, so dass das Product überdestilliren kann. Wenn man den Alkohol nicht sorgfältig abkühlt, so erhitzt er sich bis zum Sieden. Man schüttelt das Product mit einem gleichen Volumen Wasser, decantirt es und rectificirt es über Chlorcalcium.

J. Grant hat vorstehendes Verfahren insofern modificirt, als er, anstatt die salpetrige Säure für sich zu erzeugen, Alkohol, Salpetersäure und Stärkemehl zusammen erhitzt; er empfiehlt 22 Th. Salpetersäure von 1,36 spec. Gew., 17 Th. rectificirten Weingeist und 32 Th. Stärke anzuwenden. Die Reaction findet häufig statt, ohne dass man zu erhitzen nöthig hat; wenn sie zu stürmisch vor sich

---

1) Navier u. Geoffroy, Mém. de l'Acad. de Paris, 1742 p. 515; Thénard, Mém. de la Soc. d'Arcueil I. p. 75 u. 358; Dumas u. Boullay, Ann. de Chim. et de Phys. XXXVII. p. 15; Liebig, Ann. der Chem. u. Pharm. XXX. p. 142; E. Kopp, Revue scientif. XXVII. p. 273; Strecker, Annal. der Chem. u. Pharm. LXXVII. p. 331.

2) Früher glaubte man, dass bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Brucin sich salpetrigsaures Aethyloxyd bilde; A. Strecker hat aber 1854 (Ann. der Chem. u. Pharm. XCI. p. 82) nachgewiesen, dass der hierbei sich bildende Körper *salpetrigsaures Methyloxyd*, $C_2 H_3 O, N O_3$ sei. W.

geht, so taucht man die das Gemenge enthaltende Retorte in kaltes Wasser.

Das von Thénard vorgeschlagene Verfahren ist nach der Beschreibung von Dumas und Boullay folgendes: Man bringt in eine geräumige Retorte 500 Gr. Alkohol von 35° und eben so viel Salpetersäure von 32°. Diese Retorte steht durch Röhren mit fünf Woulf'schen Flaschen in Verbindung; die erste Flasche ist leer, die vier anderen sind zur Hälfte mit gesättigtem Salzwasser angefüllt. Eine jede Flasche befindet sich in einem Gemisch von Eis mit Kochsalz. Nachdem der Apparat so hergerichtet ist, erhitzt man die Retorte vermittelst einiger glühenden Kohlen, und bald geräth die Flüssigkeit ins Sieden. Man entfernt das Feuer, und da die Reaction gewöhnlich an Heftigkeit zunimmt, muss man sie dadurch mässigen, dass man von Zeit zu Zeit kaltes Wasser auf die Retorte giesst. Ohne diese Vorsichtsmassregel wird die Reaction dergestalt stürmisch, dass die Retorte zertrümmert werden würde. Die Operation ist beendigt, sobald das Sieden von selbst aufhört; es bleibt in der Retorte ein Rückstand, welcher etwas mehr als ein Dritttheil der Quantität der angewendeten Salpetersäure und des Alkohols ausmacht. In der ersten Woulf'schen Flasche findet sich eine gelbliche Flüssigkeit, aus Alkohol, Wasser, Salpetersäure, salpetriger Säure und Salpeteräther bestehend; die zweite enthält fast die Gesammtmenge des Aethers, der auf dem Salzwasser schwimmt und noch etwas Säure und Alkohol enthält. Die dritte Flasche enthält nur eine sehr dünne Schicht der ätherischen Flüssigkeit. Man trennt diese verschiedenen Schichten vermittelst eines Scheidetrichters, giesst sie zusammen, destillirt bei gelinder Wärme, und fängt das erste Product in einem mit Eis umgebenen Ballon auf. Der übergehende Aether ist rein, nachdem man ihn eine halbe Stunde lang über gepulvertem Aetzkalk digerirt hat, der ihm jede Spur von Säure entzieht. Ein Gemenge von 500 Gr. Alkohol und 500 Gr. Salpetersäure liefert ungefähr 100 Gr. reinen Aether. Je kleiner die Quantität ist, mit der man arbeitet, desto leichter ist die Operation zu leiten und desto grösser ist die verhältnissmässige Ausbeute.

Berzelius betrachtet die Methode von Black als die leichteste und als diejenige, welche die grösste Ausbeute giebt. Er beschreibt sie auf folgende Weise: Man giesst in eine cylindrische Flasche 9 Th. Alkohol von 0,83; mittelst eines langen, bis auf den Boden

der Flasche reichenden Trichters mit sehr feiner Oeffnung, lässt man unter den Alkohol 4 Th. destillirtes Wasser fliessen, mit der Vorsicht, dass sie sich nicht vermischen, und giesst hierauf, mit derselben Vorsicht, unter das Wasser 8 Th. concentrirte und rauchende Salpetersäure, so dass die Flasche nun drei Schichten enthält, von welchen die unterste Säure, die mittlere Wasser und die oberste Alkohol ist. Die Flasche muss damit bis zu $^4/_5$ angefüllt, und muss wenigstens dreimal so hoch als weit sein, wenn nicht die Wasserschicht zu dünn werden soll. Die Flasche wird an einen temperirten Ort gestellt, dessen Wärme nicht $+ 15^0$ übersteigt, und so, dass sie nicht von der Stelle genommen zu werden braucht, nachdem einmal die Flüssigkeit eingefüllt ist. Die Oeffnung der Flasche wird durch einen Kork verschlossen, durch welchen eine gebogene, feine Glasröhre geht, welche auf den Boden einer schmalen, zur Hälfte mit Alkohol gefüllten Flasche reicht. Alkohol und Säure treffen sich allmälig im Wasser, welches sich anfangs gelinde trübt, blau, dann grün und zuletzt klar und farblos wird. Es stellt sich eine schwache Gasentwickelung ein; anfangs entwickelt sich Kohlensäuregas, darauf kommt Stickoxydgas, dessen Menge zunimmt, während ersteres beständig abnimmt, ohne ganz aufzuhören. Nach und nach vermischen sich die Flüssigkeiten, und zuletzt bleiben nur zwei Schichten übrig, von welchen die eine obere gelb ist und aus Salpetersäure besteht, und die untere farblos und sauer ist. Nach 48, höchstens 60 Stunden ist der Aether fertig. Man hebt den Aether vermittelst eines Hebers von der Flüssigkeit ab.

Diese Methode hat den Vortheil, dass der grösste Theil des Alkohols und der Salpetersäure nur die zur Bildung von Salpeteräther nöthige Umwandlung erleidet, ohne dass sich secundäre Producte bilden, wie es bei der Destillation eines solchen Gemenges der Fall ist. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass dieses Product stets grössere Mengen von Aldehyd enthält.

E. Kopp hat die vorstehenden Verfahren etwas abgeändert. Er bringt in einen Destillirapparat gleiche Volumen von Alkohol und Salpetersäure mit Kupferdrehspänen zusammen. Die Reaction ist niemals stürmisch, selbst bei Anwendung grösserer Mengen, und die Destillation geht fast ohne Beihülfe von äusserer Wärme vor sich. Der zuerst durch eine mit Wasser gefüllte Flasche, dann durch Chlorcalciumrohr geleitete Dampf, verdichtet sich in der mit Eis umgebe-

nen Vorlage in Gestalt einer fast ganz reinen Flüssigkeit, welche besonders frei von Aldehyd ist, da Kali keine braune Färbung hervorbringt.

§ 833. Der Salpeteräther ist eine blassgelbe Flüssigkeit, riecht ätherartig und zugleich nach Reinetten, schmeckt süsslich, brennend und etwas nach Aepfeln. Sein spec. Gewicht ist 0,947 bei 15°. Er ist leicht entzündlich und brennt mit klarer, weisser Flamme. Er siedet bei 21° (Thénard, bei 16,4° Liebig); seine Dampfdichte = 2,627. Beim Verdunsten in der Luft erzeugt er eine so beträchtliche Kälte, dass, wenn man ihn auf ein gleiches Volumen Wasser giesst und darauf bläst, das Wasser gefriert. Er löst sich in 48 Th. Wasser; war das Wasser warm, so besitzt die Lösung eine saure Reaction. Mit Alkohol und Aether mischt er sich in jedem Verhältnisse.

Eine Lösung von Eisenvitriol wird durch diesen Aether schwarz gefärbt.

Der Salpeteräther zersetzt sich allmälig von selbst, wobei er Stickoxydgas entwickelt und sauer wird; diese Zersetzung findet bei Gegenwart von Wasser oder alkalischen Flüssigkeiten sehr schnell statt. Nach Berzelius besteht der grösste Theil der Säure des freiwillig zersetzten Salpeteräthers aus Aepfelsäure. Der Salpeteräther hat eine so grosse Neigung, Aepfelsäure zu bilden, dass, wenn man ihn in kleinen Antheilen mit Eisenvitriol vermischt, die Auflösung von freiwerdendem Stickstoffoxydgas schwarz wird; lässt man diese Auflösung, nachdem ihr durch Schütteln eine gewisse Portion Aether beigemischt worden ist, 12 Stunden lang stehen, so findet man auf dem Boden einen starken Absatz von basisch äpfelsaurem Eisenoxyd. Bringt man den Aether mit Kalkmilch in einem mit Gasleitungsrohr versehenen Gefässe zusammen, so verschwindet der Aether allmälig, es entwickelt sich Stickstoffoxydgas, das ungelöste Kalkhydrat färbt sich gelb und die Flüssigkeit enthält nur äpfelsauren und salpetersauren Kalk, ohne Spur von essigsaurem Salz. Reich [1]) fand ausser der Aepfelsäure auch noch Zuckersäure und Oxalsäure, und ist der Ansicht, dass die hierbei in bedeutender Menge sich bildende Aepfel-

---

1) Reich (1850), Archiv der Pharm. LXII. p. 148; Annal. der Chemie und Pharm. LXXVI. p. 280.

säure zur Darstellung von äpfelsaurem Kalk und Bernsteinsäure mit Nutzen verwendet werden könne.

Wenn man Salpeteräther durch ein rothglühendes Rohr leitet, so erhält man Wasser, Cyanammonium, kohlensaures Ammoniak und eine ölige Substanz, ausserdem ein Gasgemenge aus Stickstoff, Stickstoffoxyd, Kohlenwasserstoff und Kohlenoxyd bestehend, endlich einen geringen Absatz von Kohle.

Leitet man Salpeterätherdampf auf Platinschwamm, so bildet sich nach Kuhlmann bei 400° Stickstoffoxyd; bei höherer Temperatur erhält man Methylwasserstoff, Kohlenoxydgas, Blausäure, Ammoniak und Kohle.

Concentrirte Salpetersäure zerstört Salpeteräther unter Aufbrausen. Nach E. Kopp wirkt Ammoniumsulfhydrat energisch auf Salpeteräther ein und bildet Alkohol, Ammoniak, Wasser und Schwefel (E. Kopp):

$$\underbrace{C_4H_5NO_4}_{\text{Salpetrigsaures Aethyloxyd.}} + 6\,SH = \underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol.}} + NH_3 + 2\,HO + 6\,S.$$

Ueber Chlorcalcium destillirt, giebt der Salpeteräther eine kleine Menge Aethylchlorür (Duflos).

Der Salpeteräther löst Schwefel und Phosphor in kleiner Menge auf.

Ein Gemenge von Salpeteräther mit Weingeist bildet den *Salpeterätherweingeist* (*Spiritus Aetheris nitrosi*, *Spiritus nitri dulcis*, *Spiritus nitrico-äthereus*) [1].

§ 834. Knallsäure, $C_4H_2N_2O_4$. Diese Säure schliesst sich bezüglich der Zusammensetzung und der Bildungsweise unmittelbar an das salpetrigsaure Aethyloxyd an: wenn das letztere die Elemente eines Moleküls Alkohol, *plus* einem Molekül salpetriger Säure *minus* 2 At. Wasser enthält, so enthält die Knallsäure die Elemente von einem Molekül Alkohol *plus* 2 Moleküle salpetriger Säure *minus* 6 At. Wasser:

1) Ueber zweckmässige Darstellung des Salpeterätherweingeistes siehe Mohr (1854), Buchn. Repertor. III. p. 145; Pharm. Centralbl. 1854 p. 718.

$$\underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol.}} + \underbrace{NO_3, HO}_{\text{Salpetrige Säure.}} - 2\,HO = \underbrace{C_4H_5NO_4}_{\text{Salpetrigsaures Aethyloxyd.}}$$

$$\underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol.}} + 2\,\underbrace{(NO_3, HO)}_{\text{Salpetrige Säure.}} - 6\,HO = \underbrace{C_4H_2N_2O_4}_{\text{Knallsäure.}}$$

Die Knallsäure ist im freien Zustande nicht bekannt. Man erhält ihre Salze, wenn man Alkohol mit Salpetersäure und metallischem Silber oder Quecksilber erhitzt. Die Bildung dieses Salzes ist augenscheinlich eine Wirkung der salpetrigen Säure, denn wenn man nach Liebig salpetrige Dämpfe in eine weingeistige Lösung von salpetersaurem Silberoxyd leitet, so werden sogleich grosse Nadeln von knallsaurem Silberoxyd gefällt, ohne dass die Flüssigkeit ins Sieden geräth.

Aus dem Silber- und Quecksilbersalz stellt man die übrigen knallsauren Salze dar [1]).

Diese Salze, bemerkenswerth dadurch, dass sie durch Wärme und durch Stoss unter Explosion zersetzt werden, enthalten oft zwei verschiedene Basen. In dieser Hinsicht kennt man besonders die Zink- und Silbersalze. Aus dem neutralen Silbersalze wird durch Chlorkalium und Chlornatrium nur die Hälfte des Silbers gefällt.

Mit Ausnahme des Silbersalzes ist noch kein knallsaures Salz analysirt worden; aus der Zusammensetzung des Silbersalzes lässt sich aber schliessen, dass diese Salze zweibasisch sind. Man hat demnach:

neutrales knallsaures Silberoxyd $C_4Ag_2N_2O_4$,
saures knallsaures Silberoxyd $C_4AgHN_2O_4$,
knallsaures Silberoxyd-Kali $C_4AgKN_2O_4$.

---

1) Howard (1800), Philos. Transact. p. 204; Gilbert's Journ. XXXVII. p. 75; Liebig, Ann. de Chim. et de Phys. XXIV. p. 298; XXXII. p. 316; Poggend. Annal. XV. p. 564; Ann. der Chem. und Pharm. XXVI. p. 146; L. p. 429; Gay-Lussac und Liebig, Ann. de Chim. et de Phys. XXV. p. 285; Poggend. Ann. I. p. 87; Pagenstecher, Archiv der Pharm. VII. p. 293; E. Davy, Transact. of the Dublin Society 1829; Descotils, Ann. de Chim. et de Phys. LXII. p. 198; Fehling, Ann. der Chemie und Pharm. XXVII. p. 130; Gladstone, ibid. LXVI. p. 1.

Ueber die Molekularconstitution der knallsauren Salze sich Rechenschaft zu geben, ist sehr schwierig; angesichts ihrer explosiven Eigenschaften und ihrer Entstehungsweise, liegt die Vermuthung nahe, dass sie die Gruppe NO_3 oder NO_4 enthalten.

§ 835. Knallsaures Silberoxyd. Das *neutrale Salz*, Knallsilber, $C_4Ag_2N_2O_4$ bildet kleine, weisse, undurchsichtige, glänzende Nadeln, die stark metallisch und etwas bitter schmecken und sehr giftig sind.

Man stellt es dar, indem man bei gelinder Wärme 1 Th. Silber in 10 Th. Salpetersäure von 1,36 auflöst und die Lösung sodann in 20 Th. Alkohol von 85—90 Proc. giesst. Sobald die Mischung zu sieden beginnt, entfernt man das Feuer und lässt die Flüssigkeit ruhig stehen. Die Flüssigkeit trübt sich beim Erkalten und setzt das Salz krystallisirt ab. Man sammelt es auf einem Filter und breitet es auf einem Teller aus, der durch die Dämpfe eines Wasserbades erwärmt wird.

Bei dieser Darstellung entwickeln sich eben so wie bei der des Quecksilbersalzes salpetrige, salpeterätherhaltige Dämpfe, Essigsäure, Ameisensäure und Aldehyd; die Mutterlaugen enthalten Oxalsäure.

Dieses Salz detonirt weder bei 100°, noch bei 130°, aber die geringste Reibung zwischen zwei harten Körpern genügt, selbst wenn es mit Wasser angerührt ist, es unter Explosion zu zersetzen. Es ist demnach ein sehr gefährliches Präparat, mit dem man nur mit der äussersten Vorsicht umgehen kann; das getrocknete Salz darf nur mit Kartenblättern aufgenommen und muss in Papier- oder Pappschachteln aufbewahrt werden.

Durch den Schlag eines Hammers explodirt es heftig, eben so bei Berührung mit concentrirter Schwefelsäure. Die Explosionen sind weit heftiger als bei dem Quecksilbersalz; sie werden besonders durch den trocknen Zustand des Salzes begünstigt. Sie werden schwächer und verschwinden sogar, wenn das Salz mit anderen Körpern, z. B. mit schwefelsaurem Kali gemischt ist. Ein solches Gemenge kann man selbst destilliren, wobei sich das knallsaure Salz in Kohlensäuregas, Stickstoff, Silbercyanid und metallisches Silber zersetzt:

$$\underbrace{2\,C_4Ag_2N_2O_4}_{\text{Knallsaures Silberoxyd.}} = 4\,CO_2 + N_2 + 2\,\underbrace{C_2AgN}_{\text{Silbercyanid.}} + Ag_2.$$

Es lässt sich ferner ohne Explosion erhitzen, nachdem man es mit der mindestens 40 fachen Gewichtsmenge Kupferoxyd gemengt hat; es giebt alsdann all seinen Kohlenstoff und Stickstoff als Gas ab (4 Vol. CO_2 auf 2 Vol. N.).

Es ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser, und löst sich in 36 Th. siedendem Wasser. In Ammoniak ist es in grösserer Menge löslich und krystallisirt daraus beim freiwilligen Verdunsten unverändert (Descotils). Mit Chlorgas zusammengebracht, explodirt es. Feuchtes Silbersalz absorbirt viel Chlorgas unter Bildung von Chlorsilber und einem gelben Oel von durchdringendem und die Augen heftig angreifendem Geruch (welches nach Strecker, Handwörterb. der Chemie IV. S. 376, vielleicht Chloropikrin ist).

Beim Kochen mit Salpetersäure zersetzt es sich unter Bildung von salpetersaurem Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd. Verdünnte Schwefelsäure und Oxalsäure zersetzen es ohne Aufbrausen unter Bildung von Blausäure und Ammoniak. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure verwandelt alles Silber des Knallsilbers in Chlorsilber, wobei sich ein Geruch nach Blausäure entwickelt.

Nach Gay-Lussac und Liebig bildet sich bei der Einwirkung von Salzsäure eine eigenthümliche chlorhaltige Säure (Chlorcyanwasserstoffsäure), die eine Quantität Chlor enthält, welche 2,5 Mal so gross zu sein scheint, als das in dem niedergeschlagenen Chlorsilber enthaltene. Diese Säure fällt salpetersaures Silberoxyd nicht und zersetzt sich nach und nach, besonders in der Wärme unter Bildung von Ammoniak. Nach dem Sättigen mit einem Alkali, färbt es Eisenoxydsalze dunkelroth.

Durch Jodwasserstoffsäure wird das knallsaure Silberoxyd in Jodsilber und in eine jodhaltige Säure verwandelt, welche Eisenchlorid dunkelroth fällt; bei der Bildung dieser Säure bemerkt man keinen Geruch nach Blausäure.

Schwefelwasserstoffwasser zersetzt das knallsaure Silberoxyd in Schwefelsilber und in Cyansäure:

$$\underbrace{C_4Ag_2N_2O_4}_{\text{Knallsaures Silberoxyd.}} + 2\,HS = 2\,AgS + 2\,\underbrace{C_2HNO_2}_{\text{Cyansäure.}}.$$

Ein Ueberschuss von Schwefelwasserstoff giebt Schwefelsilber und Schwefelcyanwasserstoffsäure:

$$\underbrace{C_4 Ag_2 N_2 O_4}_{\text{Knallsaures Silberoxyd.}} + 6\,HS = 2\,AgS + 2\,\underbrace{C_2 HNS_2}_{\text{Schwefelcyan-wasserstoffsäure.}} + 4\,HO.$$

Die Schwefelalkalien, z. B. das Schwefelbaryum, in unzureichender Menge angewendet, geben Schwefelsilber und knallsaures Doppelsalz; überschüssiges Schwefelalkali scheint in der Kälte knallsaures Alkali (das beim Abdampfen zerstört wird) zu geben, in der Wärme aber das Alkalisalz einer von der Schwefelcyanwasserstoffsäure verschiedenen Säure.

Die wässrigen fixen Alkalien wie die Magnesia eliminiren in der Wärme etwas weniger als die Hälfte des Silbers als schwarzes Silberoxyd, während das übrige Silber als knallsaures Doppelsalz in Lösung bleibt. Ein Theil des knallsauren Silberoxydes scheint der zersetzenden Einwirkung zu widerstehen.

Lösungen von Chloralkalimetallen fällen, selbst wenn sie im Ueberschusse angewendet werden, genau die Hälfte des Silbers als Chlorsilber, unter Bildung von knallsaurem Silberoxyd-Kali etc. 100 Th. knallsaures Silberoxyd gaben beim Behandeln mit überschüssigem Chlorkalium 53,38 Th. Chlorsilber und eine Lösung, welche beim Behandeln mit Salzsäure noch 53,73 Th. Chlorsilber lieferte (Gay-Lussac und Liebig).

Kupfer und Quecksilber scheiden mit Wasser und knallsaurem Silberoxyd gekocht, alles Silber ab und bilden knallsaures Kupferoxyd oder knallsaures Quecksilberoxyd.

Zink bildet, selbst bei tagelang fortgesetztem Sieden nur knallsaures Silber-Zinkoxyd. Eisenfeile erzeugt eine rothe Flüssigkeit, aus welcher sich beim Abdampfen röthliche Blättchen von knallsaurem Eisen absetzen.

Das *saure Silbersalz* wird als weisses Pulver gefällt, wenn man Salpetersäure (nicht im Ueberschusse) zu einer Lösung von knallsaurem Silberoxyd-Kali oder Natron oder Baryt setzt. Es löst sich leicht in siedendem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten. Seine Lösung röthet Lakmus. Wenn man es mit Silberoxyd sieden lässt, so bildet sich neutrales knallsaures Silberoxyd, beim Sieden mit Quecksilber knallsaures Silber-Quecksilberoxyd.

Knallsaures Silberoxyd-Ammoniak krystallisirt beim Erkalten einer Lösung des neutralen Silbersalzes in Ammoniak in weissen, krystallinischen Körnern, welche sich sehr schwer in Wasser lösen und einen metallischen, stechenden Geschmack besitzen. Es verpufft so heftig wie die dreifache Menge des Silbersalzes und selbst in einer Flüssigkeit, wenn man es mit dem Glasstab berührt. Die Verpuffung pflanzt sich in einer überschüssiges Ammoniak enthaltenden Flüssigkeit nicht fort.

Knallsaures Silberoxyd-Kali krystallisirt in schönen, vollkommen weissen und metallisch glänzenden länglichen Blättchen, besitzt einen unangenehmen Metallgeschmack, löst sich in 8 Th. siedendem Wasser und explodirt ausserordentlich heftig. Man erhält es durch Mischen des neutralen Silbersalzes mit einer siedenden Lösung von Chlorkalium, so lange als sich noch ein Niederschlag von Chlorsilber bildet, Filtriren und Erkaltenlassen. Nicht im Ueberschusse angewendete Salpetersäure erzeugt in der Lösung des Salzes einen Niederschlag von saurem, knallsaurem Silberoxyd.

Salzsäure bewirkt in der Lösung des mit Kali versetzten Salzes einen Niederschlag, der sich wieder auflöst, bis alles Kali in Chlorkalium verwandelt ist; darauf fällt Chlorsilber und zugleich bilden sich Blausäure, Kohlensäure und Salmiak. Kupfer fällt alles Silber und bildet knallsaures Kupferoxyd-Kali. Diese Lösung dieses Salzes fällt schwefelsaures Eisenoxyd nicht und giebt auf Zusatz von Salzsäure kein Berlinerblau.

Knallsaures Silberoxyd-Natron wird wie die Kaliverbindung erhalten. Röthlichbraune (wahrscheinlich unreine), glänzende Blättchen, die sich in Wasser leichter als die Kaliverbindung lösen.

Knallsaurer Silberoxyd-Baryt krystallisirt in schmutzig weissen, heftig explodirenden Körnern.

Die *Strontianverbindung* ähnelt der Barytverbindung.

Die *Calciumverbindung* bildet gelbe, krystallinische, sehr schwere Körner, die sich in kaltem Wasser sehr leicht lösen.

Knallsaure Silberoxyd-Magnesia bildet weisse, fadenförmige, heftig explodirende Krystalle. Es scheint auch ein basisches, unlösliches, rosenrothes Salz zu existiren, welches man durch Sieden des neutralen Silbersalzes mit Wasser und Magnesia erhält; es explodirt nicht, sondern verknistert nur, wobei es Kohlensäure und Ammoniak entwickelt und Magnesia und Silber zurücklässt.

Knallsaures Silber-Zinkoxyd bildet sich beim Sieden des neutralen Silbersalzes mit Zink und Wasser; beim Abdampfen der Lösung erhält man gelbe, explodirende Krystalle und ein gelbes, nicht explodirendes Pulver.

Knallsaures Silber-Quecksilberoxyd erhält man durch Sieden des sauren Silbersalzes mit Quecksilberoxyd und Wasser, oder durch nicht zu langes Sieden des neutralen Silbersalzes mit Quecksilber und Wasser. Es krystallisirt aus der filtrirten Flüssigkeit in kleinen, glänzenden Nadeln.

§ 836. Knallsaures Quecksilberoxyd, Knallquecksilber, Howard's Knallpulver. Dieses von Howard 1800 entdeckte Salz[1]) bildet weisse, seidenglänzende, zart anzufühlende, heftig explodirende Nadeln von süsslichem Metallgeschmack, die sich in kaltem Wasser wenig, leichter in heissem, am leichtesten in Ammoniak lösen. Man erhält es durch Erhitzen von Quecksilber oder Quecksilberoxyd mit concentrirter Salpetersäure und Alkohol.

Es bildet sich ferner beim Sieden des neutralen Silbersalzes mit Quecksilber und Wasser, oder durch Fällen des Zinksalzes mit einer Lösung von Quecksilberchlorid.

Um es darzustellen, löst man 1 Th. Quecksilber in 12 Th. Salpetersäure von 1,36 spec. Gewicht, setzt zu der Auflösung 11 Th. Weingeist von 80—85 Proc. und erwärmt im Wasserbade. Das Gemenge geräth ins Sieden; man entfernt es vom Feuer, sobald die Flüssigkeit sich zu trüben beginnt; man lässt erkalten, decantirt und sammelt das knallsaure Salz auf einem Filter. Es wird aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Bei dieser Darstellung entwickelt sich ein Gemenge von salpetrigsauren Dämpfen, Stickstoffoxydul und Stickstoffoxyd, Kohlensäure, Blausäure, Aldehyd, Essigäther, Essigsäure, Ameisensäure, viel Salpeteräther etc. Die Natur und die Menge dieser Producte variiren je nach den Verhältnissen des Gemisches, der Dauer der Reaction, der angewendeten Wärme etc.

Cloëz fand in den Mutterlaugen von der Darstellung des knallsauren Quecksilberoxydes eine eigenthümliche, der Milchsäure ähnliche Säure (siehe *Homolactinsäure*, § 132, Bd. I., S. 258).

---

1) Das knallsaure Quecksilber ist noch nicht vollständig analysirt worden. Howard fand darin 64,7 Proc. und Liebig 56,9 Proc. Quecksilber. Die Theorie erfordert 70,42. Es ist indessen möglich, dass dieses Salz Krystallwasser enthält.

Das knallsaure Quecksilberoxyd explodirt beim Erhitzen bis auf 186°, so wie durch Stoss; es explodirt ferner bei der Berührung mit concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure. Während der Explosion bildet sich Stickstoffgas, Kohlensäure und Quecksilberdämpfe. Durch den elektrischen Funken, so wie durch Funken von Stahl und Feuerstein explodirt es ebenfalls. Im feuchten Zustande ist es ganz ungefährlich. Im trocknen Zustande ist es aber mit der grössten Vorsicht zu behandeln.

Das knallsaure Quecksilberoxyd dient zur Fabrikation der Zündhütchen; die gewöhnlichen Zündhütchen enthalten ungefähr 16 Milligramme, die Wachszündkugeln (*amorces cirées*) sind Pillen, welche ungefähr 33 Milligramme knallsaures Quecksilberoxyd mit Wachs gemengt, enthalten. Zur Vermischung des Knallquecksilbers benutzt man Schiesspulver oder Salpeter. Wenn Salpeter als Zusatz dient, so nimmt man auf 100 Th. Knallquecksilber 50 Th. Salpeter; bei Anwendung von Schiesspulver auf 100 Th. Knallquecksilber 60 Th. Mehlpulver.

1 Gr. Knallquecksilber giebt bei der Explosion 0,155 Liter permanente Gase bei 0° und 760 Millimeter Druck; im Augenblicke der Explosion ist aber dieses Volumen weit beträchtlicher, weil es durch die Wärme ausgedehnt und mit Quecksilberdämpfen gemischt ist. 1 Gr. Schiesspulver giebt ungefähr das doppelte Volumen an Gasen.

1 Kilogr. Quecksilber liefert $1^1/_4$ Kilogr. Knallquecksilber, welches zur Fabrikation von 40,000 Zündhütchen genügt.

Grosse Unglücksfälle haben nur zu sehr den Chemikern die Gefährlichkeit des Knallquecksilbers gezeigt. Barruell, der langjährige Gehülfe von Dumas, verlor die rechte Hand, als er Knallquecksilber in einem steinernen Mörser zerrieb. Hennell kam im Jahre 1842 durch explodirendes Knallquecksilber auf die traurigste Weise um sein Leben.

Das knallsaure Quecksilberoxyd zersetzt sich durch verdünnte Schwefelsäure, ohne dass Explosion stattfindet, unter Wärme- und Gasentwickelung. Durch Salpetersäure wird es in der Wärme unter Bildung von Essigsäure und Kohlensäure zersetzt.

Verdünnte Salzsäure verwandelt es in Quecksilberchlorid und oxalsaures Quecksilberoxydul (Howard).

Nach Thénard soll Salzsäure Quecksilberchlorür und Salmiak bilden. Nach Ittner bildet diese Säure grosse Mengen von Blausäure.

Schwefelwasserstoff verwandelt das knallsaure Quecksilberoxyd in Schwefelquecksilber und Schwefelcyanwasserstoffsäure:

$$C_4 Hg_2 N_2 O_4 + 6 HS = 2 HgS + \underbrace{2 C_2 HNS_2}_{\text{Schwefelcyanwasserstoffsäure.}} + 4 HO.$$

Siedendes Kali scheidet aus dem Salz viel Quecksilberoxyd ab, ohne dass sich Ammoniak entwickelt; aus der filtrirten Flüssigkeit scheiden sich explosive Nadeln ab, welche ein Quecksilber-Kalisalz zu sein scheinen. Baryt, Strontian und Kalk verhalten sich ähnlich (Liebig).

Nach Pagenstecher erhält man mit Kali, Baryt etc. keine knallsauren Doppelsalze, sondern nur kohlensaures Salz. (Man hat übrigens: $C_4 Hg_2 N_2 O_4 + 4 KO, HO + 2 HO = 4 (CO_2, KO) + 2 HgO + 2 NH_3$.)

Aus der siedend bereiteten Lösung des knallsauren Quecksilberoxydes in Ammoniak setzen sich beim Erkalten gelbe, sehr explosive Körner ab, und bei längere Zeit fortgesetztem Sieden ein gelbes Pulver, welches nicht mehr explodirt (Liebig).

Nach Pagenstecher löst sich das knallsaure Quecksilberoxyd leicht in Ammoniak, ohne Oxyd abzuscheiden; aus der Lösung setzen sich beim freiwilligen Verdunsten Krystalle des unveränderten Salzes ab.

Zink, Kupfer und Silber scheiden mit knallsaurem Quecksilberoxyd und Wasser gekocht, alles Quecksilber ab und bilden knallsaures Zinkoxyd, Kupferoxyd und Silberoxyd.

Eisen wirkt ebenfalls auf das knallsaure Quecksilberoxyd ein. Wenn man einen aus knallsaurem Quecksilberoxyd, Eisen und Wasser bestehenden Brei mässig erhitzt, so erhitzt sich die Substanz beträchtlich und trocknet fast ganz zu einer braunrothen Masse ein, die mit heissem Wasser behandelt und filtrirt eine Flüssigkeit giebt, welche nach dem Abdampfen einen geringen, ammoniakhaltigen, salzigen Rückstand hinterlässt. Auf dem Filter befindet sich eine schwarzbraune Substanz, die Quecksilberkügelchen enthält und mit Salzsäure Berlinerblau bildet. Sie sprüht Funken, wenn man sie erhitzt, ohne jedoch zu explodiren (Pagenstecher).

§ 837. Knallsaures Zinkoxyd. Das *neutrale Salz* bildet farb- und geschmacklose, dünne, rhombische Tafeln, welche

beim Erwärmen bis auf 192°, sowie durch Stoss und in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure explodiren. Zur Darstellung vermischt man 1 Th. Knallquecksilber mit 2 Th. Zinkfeile und Wasser in einer Flasche, die man öfters umschüttelt, bis alles Quecksilber gefällt und amalgamirt ist; die filtrirte Flüssigkeit wird zur freiwilligen Verdunstung hingestellt.

Wenn man die Flüssigkeit bei gelinder Wärme abdampft, so erhält man eine gelbe Kruste nebst Nadeln, die sich in kaltem Wasser und Alkohol nicht, wenig in siedendem Wasser, leicht in Ammoniak lösen. Dieses Product explodirt mit Schwefelsäure zusammengebracht nicht, in der Wärme aber verpufft es, obgleich minder heftig, als die rhombischen Tafeln.

Das *saure Salz* wurde anfänglich für Knallsäure gehalten. Man erhält es in wässriger Lösung, welche einen der Blausäure ähnlichen Geruch und einen anfangs süssen, dann stechenden und zusammenziehenden Geschmack besitzt. Man stellt es durch Fällen der von der Zersetzung des knallsauren Quecksilberoxydes mit Zink herrührenden Flüssigkeit mit überschüssigem Barytwasser, Entfernen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure, Abfiltriren des Zinkoxydes und kohlensauren Baryts, Zersetzen der abfiltrirten Flüssigkeit (welche knallsaures Zinkoxyd und knallsauren Baryt enthält) mit einer entsprechenden Menge Schwefelsäure und nochmaliges Filtriren dar.

Die wässrige Lösung des sauren Zinksalzes verliert mit der Zeit ihren Geruch und setzt ein gelbes Pulver ab. Salpetersaures Silberoxyd fällt knallsaures Silberoxyd. Beim Sättigen mit gewissen Metalloxyden bildet sie knallsaure Doppelsalze. Diese Salze explodiren sämmtlich zwischen 175—230°, sind fast ohne Ausnahme in Wasser löslich und haben einen süsslichen und zusammenziehenden Geschmack. Ihre Lösung wird durch salpetersaures Silberoxyd gefällt.

Das *Zink-Ammoniaksalz* ist krystallinisch und zerfliesslich.

Das *Zink-Kalisalz* bildet klare, alkalisch reagirende, zerfliessliche, in Alkohol unlösliche, rhombische Prismen.

Das *Zink-Natronsalz* krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung und verwittert an der Luft.

Das *Zink-Barytsalz* krystallisirt aus einer syrupdicken Lösung in Nadeln oder vierseitigen, platten, durchsichtigen und glänzenden Prismen, welche alkalisch reagiren und sich in Alkohol lösen.

Das *Zink-Strontiansalz* krystallisirt in feinen, durchsichtigen Nadeln.

Das *Zink-Kalksalz* krystallisirt in kleinen, nicht bestimmbaren Krystallen, welche an der Luft feucht und in der Wärme gelb werden. Es ist in Wasser schwer löslich.

Das *Zink-Magnesiasalz* krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in langen, flachen, vierseitigen Nadeln. Es ist undurchsichtig, reagirt nicht alkalisch und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Es explodirt durch Stoss, nicht aber durch Schwefelsäure.

Das *Zink-Thonerdesalz* krystallisirt verworren, ist leicht löslich und explodirt nur schwach.

Das *Zink-Chromoxydsalz* bildet kleine, gelblichgrüne Krystalle, die sich leicht in Wasser lösen.

Das *Zink-Manganoxydulsalz* ist eine zähe, leicht explodirende Masse.

Das *Zink-Kadmiumsalz* krystallisirt in kleinen, weissen, undurchsichtigen Nadeln, die in der Wärme sogleich und in der Luft nach einigen Tagen gelb werden. Es ist in Wasser etwas löslich.

Das *Zink-Bleisalz* ist ein weisses, krystallinisches Pulver.

Das *Zink-Kobaltoxydulsalz* bildet feine, gelbe Prismen, die sich in kaltem Wasser wenig, etwas mehr in siedendem, ebenso in Ammoniak lösen.

Das *Zink-Nickeloxydulsalz* bildet eine gelbe oder gelbgrüne Kruste, die leicht explodirt und sich nur wenig in Wasser löst.

Das *Zink-Goldsalz*, aus dem Zink-Barytsalz und einer verdünnten Lösung von Goldchlorid erhalten, ist ein braunes, explosives, in Ammoniak, Salzsäure und concentrirter Schwefelsäure lösliches Pulver. Die Lösung des Salzes in letzterer Säure giebt mit Wasser vermischt ein dunkelpurpurfarbnes Pulver. Aus der von dem braunen Pulver abfiltrirten Flüssigkeit setzen sich beim Abdampfen explosive, hexagonale Prismen ab, welche sich in Wasser und Salzsäure nicht, wohl aber in Königswasser lösen; zugleich scheidet sich metallisches Gold aus.

Das *Zink-Platinsalz*, aus knallsaurem Zinkoxyd-Baryt und schwefelsaurem Platinoxyd erhalten, ist ein brauner, explodirender Niederschlag. Die filtrirte Flüssigkeit giebt beim Verdunsten stark verpuffende, braungelbe Prismen.

Das *Zink-Palladiumsalz* ist ein brauner, explosiver, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

§ 838. Knallsaures Kupferoxyd. Das *neutrale Salz* erhält man in grünen, in siedendem Wasser sehr wenig löslichen, heftig explodirenden Krystallen, wenn man knallsaures Quecksilberoxyd mit Wasser und Kupfer kocht und die siedende Flüssigkeit filtrirt.

Wenn man anstatt des knallsauren Quecksilberoxydes das Silbersalz anwendet, so erhält man ein bläulichgrünes, minder leicht explodirendes Product, das sich in Wasser mit himmelblauer Farbe auflöst.

Das *Ammoniak-Kupfersalz* wird in wässeriger Lösung durch Behandeln des neutralen Silbersalzes mit metallischem Kupfer und vielem Wasser erhalten, so dass alles Silber ausgefällt wird, Abgiessen der Flüssigkeit und Zusetzen von überschüssigem Ammoniak. Wenn man Schwefelwasserstoffwasser zu der Lösung setzt, so wird alles Kupfer als Schwefelkupfer gefällt und in der Flüssigkeit findet sich Schwefelcyanwasserstoffsäure und Harnstoff (Gladstone):

$$2\,\underbrace{C_4Cu(NH_4)N_2O_4}_{\text{Knallsaures Kupferoxyd-Ammoniak.}} + 2\,HS = 2\,\underbrace{C_4H(NH_4)N_2O_4}_{\text{Knallsaures Ammoniak.}} + 2\,CuS;$$

$$\underbrace{C_4H(NH_4)N_2O_4}_{\text{Knallsaures Ammoniak.}} = \underbrace{CyHO_2}_{\text{Cyansäure.}} + \underbrace{Cy(NH_4)O_2}_{\text{Cyansaures Ammoniak.}};$$

$$\underbrace{CyHO_2}_{\text{Cyansäure.}} + 2\,HS = \underbrace{CyHS_2}_{\text{Schwefelcyanwasserstoffsäure.}} + 2\,HO.$$

Das *Kupfer-Kalisalz* wird in Lösung erhalten, wenn man das Silber-Kalisalz mit metallischem Kupfer digerirt. Diese Lösung wird durch Kali nicht gefällt und durch Ammoniak nicht gebläut, sobald sie nicht vorher durch Salzsäure zersetzt worden ist.

Salpetersaures Aethyloxyd.

Syn.: Salpetersäureäther.

Zusammensetzung: $C_4 H_5 N O_6 = C_4 H_5 O, N O_5$.

§ 839. Dieser Körper [1]) bildet sich beim gelinden Erhitzen eines Gemenges von 1 Vol. concentrirter Salpetersäure von 1,401 mit 2 Vol. Alkohol von 35°, zu welchem man 1—2 Gr. salpetersauren Harnstoff gesetzt hat, um die Bildung salpetriger Dämpfe zu umgehen. Das Gemenge darf nicht 150 — 120 Gr. übersteigen. Das erste Destillationsproduct enthält nur verdünnten Alkohol, bald aber kündigt sich der Salpetersäureäther durch einen eigenthümlichen Geruch an, und auf Zusatz von Wasser zu dem Destillat scheidet sich eine Flüssigkeit ab, die schwerer ist als Wasser; dies ist der Salpetersäureäther. Später ist derselbe in so reichlicher Menge vorhanden, dass er in der Vorlage selbst eine dichtere Schicht bildet. Die Destillation darf nicht zu lange fortgesetzt werden, weil sich sonst complicirte Producte bilden würden. Man wäscht das Product mit alkalischem Wasser, digerirt es einige Zeit lang mit Chlorcalcium und rectificirt es.

Der Salpetersäureäther besitzt einen lieblichen und angenehmen Geruch; sein zuckersüsser Geschmack hinterlässt einen geringen bittern Geschmack. Er siedet bei 85°. Sein spec. Gewicht = 1,112 bei 17°. Er ist entzündlich und verbrennt mit weisser Flamme. Etwas über seinem Siedepunkte zersetzt er sich häufig unter Explosion. Er ist vollkommen unlöslich in Wasser, leicht löslich aber in Alkohol.

Concentrirte Kalilösung ist ohne Wirkung auf ihn; weingeistige Kalilösung zersetzt ihn aber schon in der Kälte unter Bildung reichlicher Krystalle von salpetersaurem Kali.

Durch Salpetersäure, Salzsäure und concentrirte Schwefelsäure wird er zerstört.

Durch Chlor wird er sogleich angegriffen. Jod löst sich darin auf und färbt den Aether violett.

Wenn man ihn in weingeistigem Ammoniak löst und durch die

---

1) Millon (1843), Ann. de Chim. et de Phys. (3) VIII. p. 233; Journ. für prakt. Chem. XXX. p. 370.

Lösung unter gelindem Erhitzen Schwefelwasserstoff leitet, so setzt das Gemenge viel Schwefel ab, und giebt bei der Destillation Ammoniak und Aethylsulfhydrat (E. Kopp):

$$\underbrace{C_4H_5NO_6}_{\text{Salpetersaures Aethyloxyd.}} + 10\,HS = \underbrace{C_4H_6S_2}_{\text{Aethylsulfhydrat.}} + NH_3 + 6\,HO + 8\,S.$$

§ 840. Salpetersaures Quecksilberäthyloxyd [1]), $C_4H_5O, NO_5 + NO_5, 3\,HgO$. Diese Verbindung bildet sich bei der Einwirkung von Alkohol auf salpetersaures Quecksilberoxyd. Wenn man eine sehr concentrirte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Alkohol mischt, so bildet sich in der Kälte ein weisser, amorpher Niederschlag von basisch salpetersaurem Quecksilberoxyd; enthielt das Quecksilbersalz aber überschüssige Salpetersäure, so bemerkt man in der Kälte keine Fällung. Beim Erhitzen und lange vorher, ehe die Flüssigkeit ins Sieden geräth, scheidet sich ein weisses, krystallinisches Salz, das salpetersaure Quecksilberäthyloxyd, aus. Die Mutterlauge enthält viel basisch salpetersaures Quecksilberoxydul, das sich in kleinen Nadeln ausscheidet. Bei dieser Reaction entwickelt sich kein Gas, das Gemisch besitzt aber nach dem Erwärmen einen starken Aldehydgeruch.

Das salpetersaure Quecksilberäthyloxyd zeigt unter dem Mikroskop eine sehr charakteristische Form: es bildet sechsspitzige Sterne oder hexagonale Tafeln und ist in Wasser und Weingeist unlöslich. In einer kleinen Röhre erhitzt, wird es unter Explosion, aber unter Detonation zersetzt.

Ueber Schwefelsäure getrocknet, gab es bei der Analyse:

	Gerhardt.	*Theorie.*
Kohlenstoff	2,9	3,0
Wasserstoff	0,5	0,6
Quecksilber	78,4	78,4
Stickstoff	3,3	3,6.

Das Salz löst sich leicht in Salzsäure, ohne Quecksilberchlorür

1) Sobrero und Selmi (1851), Compt. rend. XXXIII. p. 67; Ann. der Chem. und Pharm. LXXX. p. 108; Journ. für prakt. Chem. LIII. p. 382; Pharm. Centralblatt 1851 p. 635; Gerhardt, Revue scientif. (4) I. p. 29; Ann. der Chem. und Pharm. LXXX. p. 111; Journ. für prakt. Chem. LV. p. 43; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1851 p. 506.

zu hinterlassen; es entwickelt sich dabei ein eigenthümlicher Körper. Die salzsaure Lösung wird durch Kali gelb gefällt [1]).

Wenn man auf salpetersaures Quecksilberäthyloxyd Kali giesst, so wird es grau; durch Sieden mit Kali wird es schwarz, ohne sich jedoch ganz zu zersetzen. Der schwarze Absatz ist immer mit Krystallen gemengt, wie lange man auch das Sieden fortgesetzt haben möge.

Ammoniak verhält sich dem Kali ähnlich.

Schwefelwasserstoff greift das salpetersaure Quecksilberäthyloxyd an und bildet neben Schwefelquecksilber ein Product, welches den charakteristischen Mercaptangeruch besitzt. Man muss daher bei der Bestimmung des Quecksilbers zuerst die organische Substanz durch Kochen des Salzes mit etwas Königswasser, Abdampfen der Flüssigkeit zur Trockne und Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser darstellen.

Das salpetersaure Quecksilberoxydul ist ohne Einwirkung auf Alkohol. Wenn man eine saure Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Alkohol von 36° mischt und das Gemenge gelinde erwärmt, so bildet sich ein Absatz von weissen Krystallen von basisch salpetersaurem Quecksilberoxydul, der keine organische Substanz enthält.

§ 841. An das salpetersaure Quecksilberäthyloxyd schliesst sich eine von Sobrero und Selmi erhaltene Verbindung an, deren Bildungsverhältnisse jedoch erst festgestellt werden müssen [2]).

Wenn man nach diesen Chemikern Quecksilberchlorid in Alko-

---

1) Von dieser Reaction ausgehend, hatte ich anfangs das Salz als eine Verbindung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit salpetersaurem Aethyloxyd betrachtet, in welchem letzteren 5 At. Wasserstoff durch 5 At. Quecksilber ersetzt worden seien. Seitdem habe ich aber die schwarze Färbung, welche das Salz durch Kali erleidet, den starken Aldehydgeruch, der sich bei seiner Darstellung zeigt, und die reichliche Quantität von salpetersaurem Quecksilberoxydul, die sich in der Mutterlauge findet, in Betracht gezogen, und halte es für angemessener, das Salz einfach als eine Verbindung von salpetersaurem Aethyloxyd mit basisch salpetersaurem Quecksilberoxyd zu betrachten.

Beide Formeln übrigens erfordern mit Ausnahme des Wasserstoffs, fast genau dieselben procentischen Zahlen.

2) Es gelang Gerhardt nicht, diese Verbindung darzustellen. Werther und Brückner (Journ. für prakt. Chem. LV. p. 253) waren nicht glücklicher.

hol löst und die Flüssigkeit durch eine alkoholische Kalilösung fällt, so dass die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt, so erhält man einen gelben Niederschlag, welcher aus Quecksilber, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht. Dieser Niederschlag ist amorph, in Wasser und Alkohol löslich, und lässt sich durch Waschen vom überschüssigen Kali und Chlorkalium befreien. Bei der Darstellung dieser Körper ist es anzurathen, ungefähr bei 50° zu arbeiten.

Diese Verbindung zersetzt sich bis gewöhnlicher Temperatur nicht; sie lässt sich bei ungefähr 200° erhitzen, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Bei stärkerem Erhitzen aber nimmt sie plötzlich eine orangegelbe Farbe an, zersetzt sich mit heftiger Detonation und verwandelt sich dabei vollständig in gasförmige Producte, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Noch feucht in einer Glasröhre erhitzt, zersetzt sie sich minder lebhaft und liefert metallisches Quecksilber, Wasser und Essigsäure.

Sie löst sich in Salzsäure selbst in der Kälte vollständig auf; bei dieser Zersetzung bildet sich ein flüchtiger Körper, der stechend und eigenthümlich der Blausäure ähnlich riecht. Wenn man die Dämpfe condensirt und die Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd mischt, so erhält man ausser Chlorsilber ein lösliches, krystallisirendes Silbersalz.

Schwefelsäure löst die Quecksilberverbindung auf und bildet krystallinische Verbindungen.

Salpetersäure löst sie ebenfalls auf; die salpetersaure Lösung giebt mit Kali einen grauen Niederschlag, der beim Uebergiessen mit Salzsäure einen flüchtigen Körper bildet, der dem eben beschriebenen ähnlich ist.

Essigsäure löst die Quecksilberverbindung gleichfalls auf; die Lösung giebt beim Abdampfen einen krystallisirbaren Körper.

Die Verbindung treibt aus einer Salmiaklösung beim Sieden das Ammoniak aus, und es bildet sich zu gleicher Zeit eine krystallinische, lösliche Verbindung. Durch Sieden der Quecksilberverbindung mit einer Quecksilberchloridlösung erzeugt sich ein ähnlicher krystallinischer Körper.

Aus dem Vorstehenden scheint hervorzugehen, dass der Quecksilberniederschlag eine Base, und dass diese ein Oxyd oder Oxydhydrat von Mercuräthyl sei. Es wäre von Interesse, dieses Product gründlich zu untersuchen.

Borsaures Aethyloxyd.

Syn. Borsäureäther.

§ 842. Es giebt mehrere Borsäureäther. Das neutrale borsaure Aethyloxyd[1]), welches einer dreibasischen Borsäure entspricht:

$$C_{12}H_{15}BO_6 = \left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ C_4H_5O \\ C_4H_5O \end{matrix}\right\} BO_3$$

wird durch Behandeln von absolutem Alkokol mit Borchlorid dargestellt. Das Gas wird in grosser Menge absorbirt und der Alkohol erhitzt sich dabei so, dass das Gefäss in kaltes Wasser getaucht werden muss. Nach einiger Zeit trennt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten; die obere, welche den Borsäureäther enthält, ist klar und farblos. Die untere ist gelblich und besteht aus salzsäurehaltigem Alkohol. Durch Rectificiren erhält man das borsaure Aethyloxyd rein.

Dieser Aether ist eine sehr bewegliche, farblose Flüssigkeit von eigenthümlich angenehmem Geruch und brennendem, bitteren Geschmacke. Sein spec. Gew. = 0,8849; seine Dampfdichte = 5,14 bis 4 Vol. Er siedet constant bei 119°. Er löst sich unmittelbar in Wasser, scheidet jedoch nach einigen Minuten Borsäure ab; ebenso wird er in feuchter Luft in Borsäurehydrat verwandelt. Auch in Weingeist und Aether ist er löslich. Er brennt mit schöner, grüner Flamme und dicken Dämpfen von Borsäure, ohne jedoch einen festen Rückstand zu hinterlassen.

§ 843. Wenn man Borsäure und Alkohol abdampft, so ist der durch die verflüchtigte Säure verursachte Verlust weit bedeutender, als wenn man eine wässrige Lösung von Borsäure abdampft. Ebelmen[2]) fand in der That, dass sie bei Anwendung von Alkohol einen

---

1) Ebelmen und Bouquet (1846), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XVII. p. 55; Annal. der Chemie und Pharm. LX. p. 251; Journ für prakt. Chemie XXXVIII. p. 215; Pharm. Centralblatt 1846 p. 427; Bowman, Phil. Magaz. XXIX. 546.

2) Ebelmen (1846), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XVI. p. 129; Annal.

eigenthümlichen, von dem vorhergehenden verschiedenen Aether erzeugt.

Feingepulverte, verglaste Borsäure erhitzt sich mit einem gleichen Gewicht absoluten Alkohols übergossen von 18 auf 50°; das Gemisch kommt erst bei 95° ins Sieden. Man unterbricht die Destillation, wenn der Siedepunkt auf 110° gestiegen ist, giesst das Uebergegangene zurück, destillirt wieder, bis sich der Siedepunkt auf 110° erhoben hat, digerirt den halbfesten Rückstand nach dem Zerkleinern 24 Stunden lang mit wasserfreiem Aether, decantirt diesen vom Ungelösten, und destillirt ihn, bis die Temperatur der Retorte auf 200° gestiegen ist, um dadurch die letzten Spuren von Alkohol und Aether auszutreiben.

Der Aether bleibt in der Retorte als eine bei gewöhnlicher Temperatur durchsichtige, etwas weiche, glasartige Masse von schwachem, ätherartigen Geruche und brennendem Geschmacke zurück. Zwischen 40 und 50° wird er klebend, entwickelt bei 200° in feuchter Luft weisse Nebel und wird in höherer Temperatur unter Aufblähen und Bildung von Alkohol und ölbildendem Gas zersetzt. Er brennt mit schön grüner rauchender Flamme und hinterlässt einen Rückstand von geschmolzener Borsäure. In Alkohol und Aether löst er sich in jedem Verhältnisse. Mit Wasser zusammengerieben zersetzt er sich unter starker Wärmeentwicklung in Weingeist und Borsäure. An feuchter Luft wird er durch langsame Zersetzung oberflächlich weiss.

Dieser Borsäureäther gab bei der Analyse Zahlen, aus welchen Ebelmen die dem wasserfreien Borax ähnliche Formel $C_4 H_5 O, 2 B O_3$ (*zweifach borsaures Aethyloxyd*) deducirt:

	Ebelmen.	*Theorie.*
Kohlenstoff	19,8	22,5
Wasserstoff	4,4	4,7
Wasserfreie Borsäure	66,7	

Man sieht, dass die Berechnung mehr Kohlenstoff und Wasserstoff erfordert, als die Analyse gegeben hat[1]).

der Chemie und Pharm. LVII. p. 320; Journ. für prakt. Chem. XXXVII. p. 348; Pharm. Centralbl. 1846 p. 257.

1) Einige darauf bezügliche Bemerkungen siehe Laurent, Compt. rend. des trav. de Chim. 1850 p. 34.

Kieselsaures Aethyloxyd.

Syn. Kieselsäureäther.

§ 844. Es giebt mehrere Kieselsäureäther[1]). Das Product der Einwirkung von Alkohol auf Siliciumchlorid (*einfach kieselsaures Aethyloxyd*) enthält:

$$C_{16}H_{20}Si_4O_8 = \left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ C_4H_5O \\ C_4H_5O \\ C_4H_5O \end{matrix}\right\} 4\,SiO\,^{2)}$$

Wenn man absoluten Alkohol allmälig zu Siliciumchlorid setzt, so entwickelt sich heftig und unter starker Temperaturerniedrigung salzsaures Gas. Wenn das Gewicht des zugesetzten Alkohols dem des Siliciumchlorids nahezu gleich geworden ist, so hört die Gasentwickelung auf und die Temperatur erniedrigt sich. Man fügt nun die zehnfache Menge von Alkohol hinzu und destillirt. Es entwickelt sich dabei viel salzsaures Gas. Das zwischen 160 und 180° Uebergehende wird besonders aufgefangen. Man unterwirft das Product einer dreimaligen, fractionirten Destillation, wodurch man leicht ein zwischen 165 und 166° siedendes Product gewinnt.

Es ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruche und scharfem Geschmacke von 0,933 spec. Gew. bei 20°. Es schwimmt daher auf Wasser, zersetzt sich aber allmälig damit in Alkohol und gallertartige Kieselsäure. Auch an feuchter Luft wird es langsam zersetzt. Es reagirt nicht sauer und wird durch Silberlösung nicht getrübt. Alkohol und Aether lösen es in allen Verhältnissen. Wasser zersetzt diese Lösungen. Es brennt mit stark leuchtender Flamme, aus der sich ein weisser Rauch von Kieselsäure abscheidet. Es siedet unverändert bei 165 und 166°; seine Dampfdichte = 7,32 = 4 Volumen.

In den Alkalien und selbst in Ammoniak ist es unter Zersetzung löslich.

---

1) Ebelmen (1844), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XVI. p. 144; Ann. der Chem. und Pharm. LVII. p. 331; Journ. für prakt. Chem. XXXVII. p. 357; Pharm. Centralbl. 1846 p. 261 und 273.

2) Bei SiO_2 ist die Formel SiO_2, 2 C_4H_5O; bei SiO_3 ist sie SiO_3, 3 C_4H_5O.

§ 845. Ebelmen beschrieb noch zwei andere Kieselsäureäther, welchen er folgende Formeln gab:

Zweifach kieselsaures Aethyloxyd $C_4 H_5 O$, $2 Si O$.
Vierfach kieselsaures Aethyloxyd $C_4 H_5 O$, $4 Si O$.

Das *zweifach kieselsaure Aethyloxyd*, $C_4 H_5 O$, $2 Si O$ ($C_4 H_5 O$, $Si O_2 = 3 C_4 H_5 O$, $2 Si O_3$) wird durch die Einwirkung von Siliciumchlorid auf wässrigen Weingeist erhalten. Es ist eine farblose, bei 350° siedende Flüssigkeit von 1,079 spec. Gew. und schwachem Geruche. Durch Wasser wird es unter Freiwerden von Kieselsäure zersetzt. An der Luft verwandelt sich der Aether in eine durchscheinende Masse, welche nach Monaten hart und dem Hyalith ähnlich wird. Enthielt der Aether etwas Chlorsilicium, so erscheint die sich an der Luft bildende Kieselerde nach dem Austrocknen dem Hydrophan gleich, stark an der Zunge klebend und undurchsichtig, aber nach jedesmaligem Tränken mit Wasser durchsichtig.

Das *einfach kieselsaure Aethyloxyd*, $C_4 H_5 O$, $4 Si O$ ($C_4 H_5 O$, $2 Si O_2 = C_4 H_5 O$, $Si O_3$) bildet sich, wenn man zu dem vorhergehenden Aether etwas wässrigen Alkohol setzt. Es ist eine gelbe, durchsichtige, glasähnliche Masse, die sich bei 100° kaum etwas erweicht, aber bei stärkerer Hitze schmilzt und bei noch stärkerer unter Aufschäumen in einfach kieselsaures Aethyloxyd und Kieselsäure zerfällt. Es löst sich in Aether, wasserfreiem Alkohol und den übrigen Kieselsäureäthern auf.

Phosphorigsaures Aethyloxyd.

§ 846. Aethylphosphorige Säure, $C_4 H_7 P O_6 = C_4 H_5 O$, $2 H O$, $P O_3$. Diese Säure [1]) bildet sich bei der Einwirkung von Alkohol, Phosphorchlorür und Wasser.

Ihre wässrige Lösung zersetzt sich schnell in phosphorige Säure und Alkohol.

Die *äthyl-phosphorigsauren Salze* sind beständiger, haben aber im Allgemeinen keine bestimmten Formen, und nur das Bleisalz krystallisirt leicht.

Das *Kalisalz* wird durch doppelte Zersetzung aus dem Baryt-

1) Wurtz (1845), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XVI. 218.

salz und aus schwefelsaurem Kali dargestellt. Seine im leeren Raume concentrirte Lösung erstarrt zu einem sehr dicken Syrup, welcher nicht krystallisirt.

Das *Barytsalz* wird durch Sättigen von kohlensaurem Baryt mit der durch die Einwirkung von Alkohol und Phosphorchlorür erhaltenen Flüssigkeit, die durch Abdampfen von der Salzsäure befreit worden ist, dargestellt. Es krystallisirt nicht und erscheint als weisse, zerreibliche, zerfliessliche Masse. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol; seine weingeistige Lösung wird durch Aether gefällt. Im trocknen Zustande bleibt es an der Luft unverändert, seine wässrige Lösung wird aber bald sauer. Ist sie sehr concentrirt, so setzen sich nach und nach Krystalle des sauren Barytsalzes ab, während sich zugleich Alkohol bildet. Bei höherer Temperatur zersetzt sich das Salz vollständig unter Aufblähen; es entwickeln sich zuerst entzündliche Kohlenwasserstoffe, sodann bildet sich Phosphorwasserstoff und zuletzt bleibt ein Rückstand aus phosphorhaltiger Substanz und phosphorsaurem Baryt bestehend.

Man stellt das Barytsalz dar, indem man Phosphorchlorür tropfenweise zu einem Ueberschusse von Alkohol von 36° setzt, während man letzteren abkühlt. Die sich hierbei bildenden Producte sind äthyl-phosphorige Säure, Salzsäure und Aethylchlorür, und ausserdem noch eine geringe Menge phosphoriger Säure. Durch gelindes Erwärmen der sauren Flüssigkeit, entfernt man die Salzsäure. Es ist anzurathen, das Gefäss, in welchem sich die Flüssigkeit befindet, durch ein langes, mit Kalistückchen gefülltes Rohr mit einer Luftpumpe zu verbinden und zu evacuiren. Die zurückbleibende syrupdicke Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, darauf mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und der auflösliche äthyl-phosphorigsaure Baryt von dem unlöslichen phosphorigsauren Baryt abfiltrirt. Das Filtrat wird im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockne verdunstet, der Rückstand in absolutem Alkohol gelöst, welcher noch beigemengtes Chlorbaryum zurücklässt, und die alkoholische Lösung abermals im leeren Raume verdampft. Der äthyl-phosphorigsaure Baryt bleibt im reinen Zustande zurück.

Das *Bleisalz*, $C_4 H_6 Pb P O_6$ wird durch Sättigen der aus dem Barytsalz abgeschiedenen äthyl-phosphorigen Säure mit kohlensaurem Bleioxyd, und Abdampfen der Lösung im Vacuum dargestellt. Es bildet glänzende, fettig anzufühlende Krystallflitter, die sich an

trockner Luft nicht verändern, sich in Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether lösen. Die Lösung zersetzt sich mit der Zeit unter Abscheidung von phosphorigsaurem Baryt.

Das *Kupfersalz*, eben so wie das Kalisalz durch doppelte Zersetzung dargestellt, krystallisirt nicht und trocknet im leeren Raume zu einer blauen, weichen und zerfliesslichen Masse ein, welche sich nach und nach zersetzt und metallisches Kupfer ausscheidet.

Phosphorsaures Aethyloxyd.

§ 847. Man kennt vier Verbindungen des Aethyloxydes mit der Phosphorsäure; die drei ersten entsprechen den drei Arten Salzen, welche die Phosphorsäure als dreibasische Phosphorsäure zu bilden im Stande ist, die vierte Verbindung einem pyrophosphorsauren Salze:

Aethylphosphorsäure $C_4\,H_7\,PO_8 = \left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ HO \\ HO \end{matrix}\right\} PO_5$,

Diäthyl-Phosphorsäure $C_8\,H_{11}\,PO_8 = \left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ C_4H_5O \\ HO \end{matrix}\right\} PO_5$,

Neutrales phosphorsaures Aethyloxyd $C_{12}\,H_{15}\,PO_8 = \left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ C_4H_5O \\ C_4H_5O \end{matrix}\right\} PO_5$,

Pyrophosphorsaures Aethyloxyd $C_8\,H_{10}\,PO_7 = \left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ C_4H_5O \end{matrix}\right\} PO_5$.

§ 848. Aethyl-Phosphorsäure[1]), Aether-Phosphorsäure, Wein-Phosphorsäure, $C_4\,H_7\,PO_8$. Man erhält sie durch Erhitzen von Alkohol mit glasiger Phosphorsäure oder durch Schütteln von Aethyloxyd mit syrupdicker Phosphorsäure. Einige ihrer Salze bilden sich auch bei der Einwirkung der Wärme auf gewisse diäthylphosphorsaure Salze.

Um die Aethyl-Phosphorsäure darzustellen, verfährt man nach Pelouze auf die folgende Weise: Man mischt 100 Gr. Alkohol von 95 Proc. mit 100 Gr. glasiger Phosphorsäure, erhitzt das Gemisch

1) Lassaigne (1820), Ann. de Chim. et de Phys. XIII. p. 294; Pelouze, ibid. LII. p. 37; Ann. der Chemie und Pharm. VI. p. 129; Liebig, ibid. VI. p. 149.

einige Minuten auf 60—80°, verdünnt es nach 24 Stunden mit der achtfachen Menge Wasser, neutralisirt die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt, erhitzt einige Zeit bis zum Sieden, um den unverbundenen Alkohol zu verjagen, lässt auf 70° abkühlen, filtrirt und lässt aus dem Filtrat in der Kälte den äthyl-phosphorsauren Baryt anschiessen. Das Barytsalz wird in Wasser gelöst und durch Schwefelsäure zersetzt. 100 Th. krystallisirtes Salz erfordern $25^1/_2$ Th. concentrirte Schwefelsäure. Nachdem der schwefelsaure Baryt abfiltrirt worden ist, dampft man zuerst im Sandbade, sodann im Vacuum ein.

Vögeli schüttelt die syrupartige Phosphorsäure mit gereinigtem Aether. Die Verbindung geht unter Wärmeentwickelung vor sich, und wenn man nicht sorgfältig abkühlt, schwärzt sich das Product. Durch Sättigen mit kohlensaurem Baryt erhält man den äthyl-phosphorsauren Baryt.

Die Aethyl-Phosphorsäure ist eine farblose, syrupdicke Flüssigkeit von beissendem, sehr sauren Geschmack, und mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösung lässt sich bis zum Sieden erhitzen, ohne dass sie sich zersetzt; bei der trocknen Destillation giebt sie zuerst Aether und Alkohol, dann entzündliche Gase und einen Kohlenrückstand. Aus der sehr concentrirten Lösung setzen sich zuweilen glänzende Krystalle ab. Sie coagulirt Eiweiss.

Die Lösung dieser Säure löst Zink und Eisen unter Wasserstoffentwickelung auf.

Die *neutralen äthyl-phosphorsauren Salze* lassen sich durch die allgemeine Formel

$$C_4 H_5 M_2 P O_8 = \left.\begin{matrix} C_4 H_5 O \\ 2 M O \end{matrix}\right\} P O_8.$$

ausdrücken. Die Aethyl-Phosphorsäure ist demnach eine zweibasische Säure.

Das *Kalisalz* ist sehr zerfliesslich und krystallisirt schwierig.

Das *Barytsalz*, $C_4 H_5 Ba_2 P O_8 + 12$ Aq. krystallisirt in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen. Es löst sich in ziemlich grosser Menge in Wasser von 40°, in geringer Menge aber in siedendem Wasser, so dass wenn man eine bei 40° gesättigte Lösung bis zum Sieden erhitzt, die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt. 1 Th. Salz löst sich bei 0° in 29,4; bei 5° in 30,3; bei 20° in 14,9; bei

40° in 10,7; bei 50° in 12,5; bei 55° in 11,2; bei 60° in 12,4; bei 80° in 22,3; bei 100° in 35 Th. Wasser.

Es enthält 29,1 Th. Wasser, das bei 150° vollständig entweicht. Es verwittert schon an der Luft und nimmt ein perlmutterähnliches Aussehen an, ohne jedoch alles Krystallwasser zu verlieren.

Es fällt Blei-, Silber- und Quecksilbersalze; es fällt aber nicht Eisen-, Nickel-, Kupfer-, Gold- und Platinsalze.

Das *Kalksalz* bildet glimmerähnliche Blättchen, die sich im reinen Wasser nur wenig lösen.

Das *Bleisalz*, $C_4 H_5 Pb_2 P O_8$ ist das schwerlöslichste von allen äthyl-phosphorsauren Salzen.

Das *Silbersalz* ist krystallinisch und wenig löslich.

§ 849. Aethyl-Schwefelphosphorsäure [1]). Diese Säure ist nur in Verbindung mit Basen bekannt.

Das *Kali* und *Natronsalz* erhält man, wenn man Phosphorschwefelchlorür durch eine weingeistige Kali- oder Natronlösung zersetzt.

Das *Barytsalz* ist krystallisirt und enthält $C_4 H_5 Ba_2 P O_6 S_2 + Aq$.

§ 850. Diäthyl-Phosphorsäure, Biätherphosphorsäure [2]), $C_8 H_{11} P O_8$. Wasserfreie Phosphorsäure in rectificirten Aether oder Alkohol eingetragen zischt und erhitzt die Flüssigkeit bedeutend, während die Phosphorsäure erst nach längerem Liegen in Aether zu einem Syrup zerfliesst. Mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt, giebt das Product ein Gemenge von phosphorsaurem und äthyl-phosphorsaurem Bleioxyd, das gefällt wird, während diäthyl-phosphorsaures Bleioxyd in Lösung bleibt. Beim Abdampfen dieser Flüssigkeit scheidet sich eine neue Menge perlmutterglänzender Plättchen von äthyl-phosphorsaurem Bleioxyd aus und die Flüssigkeit wird sauer. Man sättigt abermals mit kohlensaurem Bleioxyd. Aus dieser Flüssigkeit setzen sich nun beim Abdampfen Krystallgruppen von diäthyl-phosphorsaurem Blei-

1) Cloëz (1847), Compt. rend. XXIV. p. 388; Liebig u. Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 695.

2) Vögeli (1848), Poggend. Annal. LXXV. p. 282; Ann. der Chem. und Pharm. LXIX. p. 180; Journ. für prakt. Chem. XLVI. p. 187; Pharm. Centralbl. 1849 p. 129; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 694.

oxyd ab, aus welchen durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff die Diäthyl-Phosphorsäure abgeschieden wird.

Diese Säure erscheint als ein Syrup, der sich in der Wärme zersetzt.

Das *Kalksalz*, $C_8 H_{10} Ca P O_8$ ist krystallisirbar, leicht löslich in Wasser, wenig löslich in absolutem Alkohol.

Das *Bleisalz*, $C_8 H_{10} Pb P O_8$ krystallisirt aus der warmen, concentrirten Lösung in theïnähnlichen Gruppen. Es ist leicht löslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, absoluten Alkohol, leicht löslich in warmem. Es schmilzt bei 180° und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse; bei einigen Graden über seinen Schmelzpunkt zersetzt es sich.

Die übrigen Salze sind in Wasser auch leicht löslich.

Wenn man die vorstehenden Salze erhitzt, so entwickeln sie *Phosphorsäureäther*. Die Zersetzung ist besonders bei dem Bleisalze glatt, wenn man 190° nicht überschreitet; dieses Salz zersetzt sich genau in Phosphorsäureäther und in äthyl-phosphorsaures Bleioxyd, welches letztere bei höherer Temperatur ebenfalls zersetzt wird:

$$\underbrace{2\, C_8 H_{10} Pb P O_8}_{\text{Diäthyl-phosphorsaures Bleioxyd.}} = \underbrace{C_{12} H_{15} P O_8}_{\text{Phosphorsäureäther.}} + \underbrace{C_4 H_5 Pb_2 P O_8}_{\text{Aethyl-phosphorsaures Bleioxyd.}}$$

§ 850 a. Phosphorsaures Aethyloxyd [1], Phosphorsäureäther, $C_{12} H_{15} P O_8$. Man stellt ihn dar, indem man diäthylphosphorsaures Bleioxyd bis auf 190° erhitzt.

Es ist ein Oel von fadem, ekelerregendem Geschmack, welches Lakmuspapier nicht verändert, und sich mit Aether, Alkohol und Wasser in allen Verhältnissen mischt. Es siedet bei 101° [2]).

§ 851. Pyrophosphorsaures Aethyloxyd [3]), Pyrophosphorsäureäther, $C_8 H_{10} P O_7$. Wenn man reines und trocknes

---

1) Vögeli (1848), a. a. O.

2) Clermont stellte den Phosphorsäureäther durch Zersetzen des phosphorsauren Silberoxydes mit Aethyljodür dar. Der so erhaltene Aether ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche und brennendem Geschmacke. Er mischt sich mit Aether in allen Verhältnissen und wird dabei sauer. Auf einem Platinbleche erhitzt, entzündet er sich und verbrennt mit weisslicher Flamme unter Verbreitung von weissem Rauche. W.

3) Philippe de Clermont (1854), Compt. rend. XXXIX. p. 338.

Aethyljodür mit vollkommen trocknem pyrophosphorsaurem Silberoxyd zusammenbringt, so erhitzt sich das Gemenge, wird gelb und fest. Zur Beendigung der Reaction muss man die Substanzen im Wasserbade in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzen. Man wendet das Aethyljodür im Ueberschusse an, ausserdem findet eine Zersetzung desselben statt und man erhält eine saure, jodhaltige Masse, die nur schwierig vom Jod befreit werden kann. Nach beendigter Reaction behandelt man die Masse mit Aether, worin sie sich leicht zertheilt. Die Flüssigkeit wird zur Abscheidung des Silberjodids filtrirt. Der Aether wird im Wasserbade abdestillirt. Man erhält so eine zähe Flüssigkeit, in welche man bei 130° einen Strom trockner Luft leitet. Darauf erwärmt man im Vacuum, um die letzten Spuren von Aether und Aethyljodür zu entfernen. Die Bildung des pyrophosphorsauren Aethyloxydes erklärt sich durch folgende Gleichung:

$$\underbrace{PO_5, 2\,AgO}_{\text{Pyrophosphorsaures Silberoxyd.}} + \underbrace{2\,C_4H_5J}_{\text{Aethyljodür.}} = 2\,AgJ + \underbrace{C_8H_{10}PO_7.}_{\text{Pyrophosphorsäureäther.}}$$

Der Pyrophosphorsäureäther ist eine zähe Flüssigkeit von brennendem Geschmacke und eigenthümlichem Geruche, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, und wird an der feuchten Luft bald sauer. Eine kleine Menge dieses Aethers absorbirt an der feuchten Luft in einigen Tagen bis zu 14 Proc. ihres Gewichtes an Wasser.

Er löst etwas Silberjodid auf und setzt es mit der Zeit in kleinen Krystallen ab. Durch Kali wird er zersetzt und es bildet sich ein zerfliessliches, krystallinisches Salz, wahrscheinlich äthyl-phosphorsaures Kali $PO_5, 2C_4H_5O, KO$. Sein spec. Gewicht = 1,172 bei 17°. In der Flamme einer Weingeistlampe brennt es mit weisslicher Flamme unter Verbreitung von weissen Dämpfen.

Arsenäthyl.

§ 851 a. Bei der Einwirkung von Arsenik auf Aethyljodür entsteht ein an der Luft beim Erwärmen sich entzündendes, unerträglich nach Knoblauch riechendes Product.

Arsenkupfer und Aethyljodür scheinen nicht auf einander einzuwirken.

Das Arsenzink wird von Aethyljodür unter Bildung einer weissen, krystallisirten Substanz angegriffen, welche nach Cahours und Riche durch die Formel $(C_4 H_5)_3 As J, (C_4 H_5) Zn J$ repräsentirt wird.

Nach einer Untersuchung von Landolt [1]) bildet das Arseniknatrium bei seiner Einwirkung auf Aethyljodür zwei Aethylarseniüre, nämlich das *Aethyl-Kakodyl* oder Arsen-Diäthyl $As (C_4 H_5)_2$, $As (C_4 H_5)_2$ und das *Arsen-Aethyl* oder Arsen-Triäthyl $As (C_4 H_5)_3$.

Die erste dieser Verbindungen ist mit dem Kakodyl der Methylgruppe (§ 395, Bd. I. S. 6?8) homolog; die zweite ist dem Stibäthyl (§ 854) ähnlich zusammengesetzt.

Beide Aethylarseniüre verhalten sich wie organische Metalle.

Das Arsenäthyl $As (C_4 H_5)_3$ besitzt ferner die Eigenschaft, sich mit Aethyljodür zu verbinden und das Jodür eines neuen Radikals, *Arsenäthylium* zu bilden, welches dem Teträthyl-Ammonium und dem Stibäthylium ähnlich ist.

Bis jetzt sind folgende Verbindungen von Landolt isolirt worden:

α) Verbindungen des Aethyl-Kakodyl.

Aethyl-Kakodyl $C_{16} H_{20} As_2 = \left.\begin{matrix} As (C_4 H_5)_2 \\ As (C_4 H_5)_2 \end{matrix}\right\}$,

Aethyl-Kakodyljodür $C_8 H_{10} As J = \left.\begin{matrix} As (C_4 H_5)_2 \\ J \end{matrix}\right\}$.

β) Verbindungen des Arsenäthyl.

Arsenäthyl $C_{12} H_{15} As = As (C_4 H_5)_3$,
Arsenäthyloxyd $C_{12} H_{15} As O_2$,
Arsenäthylsulfuret $C_{12} H_{15} As S_2$,
Arsenäthyljodür $C_{12} H_{15} As J_2$.

γ) Verbindungen des Arsenäthylium.

Arsenäthyliumchlorür $C_{16} H_{20} As Cl = \left.\begin{matrix} As (C_4 H_5)_4 \\ Cl \end{matrix}\right\}$,

Arsenäthyliumjodür $C_{16} H_{20} As J = \left.\begin{matrix} As (C_4 H_5)_4 \\ J \end{matrix}\right\}$,

Schwefelsaures Arsenäthyliumoxyd $C_{16} H_{21} As S_2 O_8 = \left.\begin{matrix} As(C_4H_5)_4 O \\ H O \end{matrix}\right\} S_2 O_6$.

---

1) Landolt (1853), Journ. für prakt. Chem. LX. p. 386; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIX. p. 301; Pharm. Centralbl. 1853 p. 913, 929; Liebig und Kopp's Jahresber. 1853 p. 487.

Bei der Darstellung der Arsenäthyle bringt man Arsennatrium mit Quarzsand gemischt in kleine Kolben, setzt Aethyljodür zu und unterwirft nach beendigter Reaction entweder die Masse der trocknen Destillation auf dieselbe Weise, wie dies bei der Darstellung des Stibäthyls geschieht, oder man extrahirt den Inhalt des Kolbens mit Aether, welcher die Aethylarseniüre auflöst.

§ 851 b. Aethyl-Kakodyl, $C_{16} H_{20} As_2 = As(C_4 H_5)_2$, $As(C_4 H_5)_2$. Man erhält diese Verbindung, indem man das Product der Einwirkung von überschüssigem Aethyljodür auf Arsennatrium mit Aether auszieht, und den ätherischen Auszug mit absolutem Alkohol versetzt und destillirt. Setzt man sodann zu der weingeistigen Flüssigkeit Wasser, so wird das Aethyl-Kakodyl gefällt, während die Flüssigkeit Arsenäthyliumjodür, ein Product der Vereinigung von Arsenäthyl mit Aethyljodür, gelöst enthält.

Das Aethyl-Kakodyl ist eine schwach gelblich gefärbte, das Licht stark brechende Flüssigkeit von äusserst unangenehmem, durchdringendem, knoblauchartigem Geruche. In Wasser sinkt dieselbe unter, ohne sich damit zu mischen; in Weingeist und Aether ist sie leicht löslich und wird aus der weingeistigen Lösung durch Zusatz von Wasser vollständig ausgefällt. Sie siedet zwischen 185 und 190°.

Aus der Luft nimmt es sogleich Sauerstoff auf und bricht gewöhnlich in eine fahle Flamme aus unter Entwickelung von Dämpfen von arseniger Säure. (Diese Entzündung findet besonders bei dem durch Destillation gewonnenen Aethyl-Kakodyl statt, wenn man dasselbe auf Holz oder Papier fallen lässt; das durch Wasser aus seiner weingeistigen Lösung ausgeschiedene Aethyl-Kakodyl entzündet sich erst, wenn es bis auf 180° erhitzt wird.)

Es unterscheidet sich von dem Arsenäthyl dadurch, dass bei unvollkommener Verbrennung desselben, sowie durch Oxydation mittelst verdünnter Salpetersäure als secundäres Product immer eine rothe oder braune Substanz erhalten wird, welche dem Erytrarsin Bunsen's entspricht, und sich in Wasser, Alkohol und Aether nicht löst.

Eine fernere charakteristische Eigenschaft des Aethyl-Kakodyls ist, dass dasselbe salpetersaures Silberoxyd, Quecksilberoxydsalze etc. sogleich reducirt, was bei dem Arsenäthyl nicht der Fall ist.

Beim Erhitzen verbindet es sich direct mit den Halogenen, sowie mit Schwefel.

Concentrirte Salpetersäure oxydirt dasselbe unter Feuererscheinung. Concentrirte Schwefelsäure ist in der Kälte ohne Einwirkung, beim Erwärmen aber entwickelt sich schweflige Säure; verdünnte Schwefelsäure wirkt gar nicht ein.

Die *Verbindungen des Aethyl-Kakodyls* haben dieselbe Zusammensetzung, wie die homologen Methylverbindungen. Sie sind im Allgemeinen flüssig und zeichnen sich besonders durch einen äusserst widerlichen, die Augen stark zu Thränen reizenden und lange anhaftenden Geruch aus. Ist man längere Zeit diesem Geruch ausgesetzt, so stellt sich anhaltender Schnupfen und Kopfschmerz ein.

Aethyl-Kakodyljodür, $As(C_4H_5)_2J$ erhält man durch Sättigen einer ätherischen Lösung des Aethyl-Kakodyls mit ätherischer Jodlösung und Verdunsten dieser Flüssigkeit bei abgehaltener Luft als gelb gefärbtes Oel, das sich in Alkohol und Aether leicht löst, mit Wasser sich aber nicht mischt. Beim Erhitzen verbrennt sie ziemlich schwer unter Entwickelung von Joddämpfen. Durch Salpetersäure und Schwefelsäure wird sie unter Abscheidung von Jod zersetzt. Die weingeistige Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd sogleich einen Niederschlag von Jodsilber; mit weingeistiger Quecksilberchloridlösung gemischt entsteht kein Niederschlag.

§ 851 c. Arsenäthyl, $C_{12}H_{15}As = As(C_4H_5)_3$. Diese Verbindung wird bei der Einwirkung von Aethyljodür auf Arsennatrium in grösserer Quantität als das Aethyl-Kakodyl erhalten. Um es darzustellen, braucht man nur das Product dieser Reaction zu destilliren und das Destillat in einem Kohlensäurestrom zu rectificiren. Das Arsenäthyl geht zwischen 140 und 180° über.

Das Arsenäthyl ist eine farblose, das Licht stark brechende, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche einen unangenehmen, dem Arsenwasserstoff ähnlichen Geruch besitzt, sich mit Alkohol und Aether mischt, in Wasser aber unlöslich ist. Ihr spec. Gewicht = 1,151. Es beginnt bei 140° und 736 Millimeter Druck zu sieden; der Siedepunkt steigt aber allmälig auf 180°, während sich zugleich etwas Arsenik ausscheidet. Ihre Dampfdichte = 5,2783; die Theorie erfordert für 4 Volumen die Zahl 5,6276.

Bringt man das Arsenäthyl mit der Luft in Berührung, so raucht dasselbe anfangs und erhitzt sich, bricht jedoch nur selten in

Flamme aus; eine Selbstentzündung tritt gewöhnlich nur dann ein, wenn man gelinde erhitzt. Diese leichte Oxydation verhindert, dass das Arsenäthyl längere Zeit, selbst unter Wasser, unverändert aufbewahrt werden kann.

Uebergiesst man Arsenäthyl mit concentrirter Salpetersäure, so erfolgt die Oxydation unter starker Feuererscheinung und Explosion. In Salpetersäure von 1,42 spec. Gewicht löst es sich langsam unter schwacher Entwickelung von Stickoxydgas und Bildung von salpetersaurem Aethyloxyd. Mit concentrirter Schwefelsäure mischt sich das Arsenäthyl und entwickelt beim Erwärmen schweflige Säure.

Eine weingeistige Lösung von Arsenäthyl reducirt salpetersaures Silberoxyd nicht.

Arsenäthyloxyd, $As(C_4H_5)_3O_2$ bildet sich, wenn man eine ätherische Lösung von Arsenäthyl bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft langsam verdunsten lässt. Leichter und in grösserer Menge entsteht es, wenn man die durch Einwirkung von Aethyljodür auf Arsennatrium erhaltene Masse zuerst mit Aether und hierauf mit Weingeist auszieht, den weingeistigen Auszug abdampft und den Rückstand in einer Retorte trocken destillirt. Es ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit von schwachem Knoblauchsgeruch, schwerer als Wasser und leicht löslich in Alkohol und Aether. An der Luft trübt es sich und oxydirt sich höher, ohne jedoch zu rauchen oder sich zu entzünden. Die weingeistige Lösung reagirt nicht auf Lakmuspapier und giebt mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag.

Wenn man das Arsenäthyloxyd mehrere Wochen lang in einem lose verschlossenen Glase stehen lässt, so bilden sich nach und nach tafelförmige Krystalle, in welche endlich die ganze Flüssigkeit übergeht. Dieses Product ist geruchlos, in Alkohol und Aether löslich, und zerfliesst in feuchter Luft, sowie beim gelinden Erwärmen. Die Natur dieser Verbindung ist nicht bekannt.

Arsenäthylsulfuret, $As(C_4H_5)_3S_2$. Wenn man eine ätherische Lösung von Arsenäthyl mit Schwefelblumen kocht, so bilden sich schöne, säulenförmige Krystalle der Schwefelverbindung, die man durch Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol reinigt. Sie ist leicht löslich in Alkohol, heissem Wasser und siedendem Aether. Der Geschmack ist bitter. Der Geruch fehlt. An der Luft verändert sie sich nicht.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt sehr heftig ein. Verdünnte

Salzsäure entwickelt etwas Schwefelwasserstoff unter Bildung einer kleinen Menge von Arsenäthylchlorür, das sich durch seinen durchdringenden Geruch zu erkennen giebt.

Durch Kali findet beim Sieden Zersetzung statt.

Etwas über 100° schmilzt die Verbindung zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche beim stärkeren Erhitzen ins Kochen geräth und an der Luft sich entzündende Dämpfe ausstösst.

Die wässrige Lösung verhält sich gegen Metalllösungen wie eine Schwefelleberlösung.

Arsenäthylchlorür. Diese Verbindung wurde bis jetzt noch nicht in grösserer Menge dargestellt. Bringt man eine weingeistige Lösung von Arsenäthyloxyd mit concentrirter Salzsäure zusammen und setzt nachher Wasser zu, so wird das Oxyd unverändert ausgeschieden; zugleich entwickelt sich aber ein unerträglicher, die Augen stark angreifender Geruch, welcher wahrscheinlich von einer kleinen Menge der Chlorverbindung herrührt.

Arsenäthyljodür enthält $As(C_4H_5)_2J_2$. Wenn man zu einer ätherischen Lösung von Arsenäthyl eine ätherische Jodlösung setzt, so scheidet sich das Arsenäthyljodür in schwefelgelben Flocken aus. Diese Verbindung ist sehr unbeständig; an der Luft bräunt sie sich und zerfliesst schnell. Sie löst sich leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Aether.

Das *salpetersaure Arsenäthyloxyd* erhält man durch Oxydation des Arsenäthyls mit verdünnter Salpetersäure. Dampft man die Flüssigkeit im Wasserbade ab, so erhält man einen dicken Syrup, aus welchem sich nach längerem Stehen Krystalle ausscheiden, die jedoch an der Luft sehr schnell Wasser aufnehmen und zerfliessen.

§ 851 d. Verbindungen des Arsenäthylium. Durch die Einwirkung von Aethyljodür auf Arsenäthyl erhält man Arsenäthyliumjodür, vermittelst dessen man durch doppelte Zersetzung andere Arsenäthyliumverbindungen darstellen kann.

Sie sind im Allgemeinen krystallisirbar, sehr beständig, ohne Geruch und in Wasser leicht löslich. Sie sind bitter und scheinen nicht giftig zu sein.

Das *Arsenäthyliumoxyd* wird durch Fällen einer wässrigen Lösung von Arsenäthyliumjodür mit einem Ueberschusse von frisch gefälltem Silberoxydhydrat dargestellt. Durch Verdunsten des Filtrates bei möglichst abgehaltener Luft bleibt die Verbindung als

weisse Masse zurück, welche sehr stark alkalisch reagirt und aus der Luft schnell Kohlensäure und Wasser anzieht. Es treibt das Ammoniak aus seinen Salzen schon in der Kälte aus. Es fällt Metalllösungen.

Das *Arsenäthyliumchlorür*, $As(C_4H_5)_4Cl + 8Aq$. wird durch Sättigen des Oxydes mit Salzsäure dargestellt. Es bildet Krystalle, die sich in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht lösen. Mit Quecksilberchlorid bildet es ein unlösliches Doppelsalz.

Das *Arsenäthyliumjodür*, $As(C_4H_5)_4J$ bildet sich beim Zusammenbringen von Arsenäthyl mit Aethyljodür. Die Verbindung erfolgt gewöhnlich schon nach einigen Stunden, in der Kälte schneller als in der Wärme. Sie krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, welche sich mit der Zeit etwas färben. Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Erhitzen entwickeln sich weisse, an der Luft sich entzündende Dämpfe, während metallisches Arsenik sublimirt.

Ihre wässrige Lösung verhält sich zu Metalllösungen wie die von Jodkalium.

Das *zweifach schwefelsaure Arsenäthyliumoxyd*, $As(C_4H_5)_4O, HO, S_2O_6$ wird durch Fällen von Arsenäthyliumjodür mit einer Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd, welche überschüssige Schwefelsäure enthält, erhalten. Nach dem Filtriren und Abdampfen bleiben körnige Krystalle zurück, welche mehrmals umkrystallisirt werden. Dieses Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, schwer löslich dagegen in Aether; der Geschmack ist anfangs sauer, hintennach bitter.

Arseniksaures Aethyloxyd.

§ 852. Diäthyl-Arseniksäure [1]). Wenn man Alkohol mit Arseniksäure behandelt, sowie es bei der Darstellung der Aethyl-Phosphorsäure angegeben ist, so erhält man ein Barytsalz, welches 54,9 arseniksauren Baryt, oder 27,20 Baryum, 15,31 Arsenik, 19,21 Kohlenstoff, 3,33 Wasserstoff und 34,95 Sauerstoff enthält. F. Darcet deducirt aus diesen Zahlen die Formel $C_8H_{10}BaAsO_8$, welche

1) F. Darcet, Journ. de Chim. méd. XII. p. 11; Ann. der Chem. und Pharm. XIX. p. 202; L. Gmelin, Handb. der Chem. IV. p. 770.

diäthyl-arseniksaurem Baryt entsprechen würde. L. Gmelin bemerkt aber hierzu, dass die Berechnung fehlerhaft sei, und dass vorstehende Resultate vielmehr der Formel $C_{16} H_{16} O_{14}$, 2 Ba O, As O_5 entsprechen würden, welche gänzlich verschieden von der der Aethyl-Phosphorsäure sei.

Antimonäthyl.

§ 853. Das Antimonäthyl oder Stibäthyl[1]) lässt sich betrachten als Antimonwasserstoff, in welchem der Wasserstoff durch Aethyl ersetzt worden ist:

$$C_{12} H_{15} Sb = Sb \begin{cases} C_4 H_5 \\ C_4 H_5 \\ C_4 H_5. \end{cases}$$

Es bildet sich durch doppelte Zersetzung von Antimonkalium mit Aethylchlorür, -bromür und -jodür.

Es verhält sich wie ein einfacher Körper und vereinigt sich direct mit Sauerstoff, Chlor, Schwefel etc. Es sind folgende Verbindungen dargestellt worden:

Stibäthyl (äquivalent von H_2)	$C_{12} H_{15} Sb$,
Stibäthyloxyd	$C_{12} H_{15} Sb O_2$,
Stibäthylsulfuret	$C_{12} H_{15} Sb S_2$,
Antimonigsaures Stibäthyloxyd	$C_{12} H_{15} Sb O_2$, 2 Sb O_3,
Stibäthylsulfuret-Antimonsulfid	$C_{12} H_{15} Sb S_2$, 2 Sb S_3,
Schwefelsaures Stibäthyloxyd	$C_{12} H_{15} Sb O_2$, $S_2 O_6$.
Salpetersaures Stibäthyloxyd	$C_{12} H_{15} Sb O_2$, 2 N O_5,
Stibäthylseleniür	$C_{12} H_{15} Sb Se_2$,
Stibäthylchlorür	$C_{12} H_{15} Sb Cl_2$,
Stibäthylbromür	$C_{12} H_{15} Sb Br_2$,
Stibäthyljodür	$C_{12} H_{15} Sb J_2$.

Das Stibäthyl verbindet sich mit Methyljodür und Aethyljodür zu einem Ammoniumjodür, in welchem der Stickstoff durch Antimon,

1) Löwig und Schweizer (1850), Journ. für prakt. Chem. XLIX. p. 385; L. p. 321; Ann. der Chem. und Pharm. LXXV. p. 315; Pharm. Centralbl. 1850 p. 230, 536, 545; Liebig und Kopp's Jahresber. 1850 p. 470; Löwig (1853), Journ. f. prakt. Chem. LX. p. 352; Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXVIII. p. 323; Pharm. Centralbl. 1854 p. 211; Liebig und Kopp's Jahresber. 1853 p. 496.

und die vier Atome Wasserstoff durch Methyl oder Aethyl ersetzt worden sind. Die vermittelst dieses Jodürs dargestellte Base schliesst sich, eben so wie die von Hofmann dargestellten Basen (Teträthyl-Ammoniumoxydhydrat), dem Ammoniumoxydhydrat an, denn:

Ammoniumoxydhydrat $\left.\begin{matrix} NH_4O \\ HO \end{matrix}\right\}$,

Teträthyl-Ammoniumoxydhydrat $\left.\begin{matrix} N(C_4H_5)_4O \\ HO \end{matrix}\right\}$,

Stibäthyliumoxydhydrat $\left.\begin{matrix} Sb(C_4H_5)_4O \\ HO \end{matrix}\right\}$.

(Siehe § 419 *Antimonmethyl.*)

§ 854. Aethylantimoniür oder Stibäthyl, $C_{12}H_{15}Sb$. Das Aethyljodür eignet sich am besten zur Darstellung des Stibäthyls. Man bringt dieses Jodür mit Antimonkalium zusammen, das man auf folgende Weise darstellt: Man mengt 5 Th. rohen Weinstein mit 4 Th. Antimon; das Gemenge wird in einem bedeckten Tiegel erst langsam bis zur Verkohlung des Weinsteins erhitzt, dann eine Stunde lang einer Weissglühhitze ausgesetzt; hierauf wird der Ofen luftdicht verschlossen und der Tiegel langsam erkalten gelassen, wozu wenigstens 24 Stunden erforderlich sind. Man erhält auf diese Weise einen vollkommen krystallisirten Regulus von ausgezeichnetem Metallglanz, welcher das Wasser unter heftiger Wasserstoffentwickelung zersetzt, sich an der Luft nur langsam oxydirt und in einem trocknen Mörser schnell zu einem feinen Pulver zerrieben werden kann, sich dabei aber erwärmt und an der Luft bald entzündet. Diese Entzündung kann jedoch verhindert werden, wenn man sogleich beim Reiben 2—3 Th. feinen Quarzsand hinzufügt. (Nach einer Analyse von Hilgard aus Illinois enthält die Legirung 12 Proc. Kalium.)

Bringt man fein geriebenes Antimonkalium mit Aethyljodür zusammen, so beginnt nach einigen Minuten eine äusserst heftige Reaction, welche bis zur Entzündung gehen kann, wenn die Quantität der reagirenden Stoffe gross ist.

Mit grossen Massen zu operiren, ist unmöglich, auch ist es nothwendig, das Antimonkalium mit grossen Mengen feinem Quarzsand zu zerreiben. Löwig und Schweizer wenden nicht mehr Aethyljodür an, als nöthig ist, um das Antimonkalium zu befeuchten.

Genannte Chemiker bedienen sich zur Darstellung des Stibäthyls

kleiner Kolben mit kurzem Halse von 100—120 Gr. Capacität. Man füllt sie zu $^{2}/_{3}$ mit der frisch geriebenen Mischung von Antimonkalium und Sand, und setzt sogleich Aethyljodür in dem genannten Verhältnisse zu. Der Kolben wird mit einem gewöhnlichen Destillirrohre verschlossen, das in eine kleine Vorlage mündet. Nach einigen Minuten tritt die Reaction ein; durch die stattfindende Wärmeentwickelung wird das im Ueberschusse zugesetzte Aethyljodür verflüchtigt und der Kolben selbst mit Aethyljodürgas angefüllt. Sobald kein Aethyljodür mehr übergeht, wird die Destillationsröhre entfernt und der Kolben, noch warm, so schnell als möglich mit dem eigentlichen Apparate in Verbindung gesetzt. Derselbe besitzt folgende Einrichtung: Ein hohes, weites Cylinderglas ist mit einem Kork, welcher dreimal durchbohrt ist, verschlossen; durch die eine Oeffnung geht eine bis auf den Boden reichende Röhre, welche, ausserhalb in einen rechten Winkel gebogen, mit einem Apparate in Verbindung steht, in welchem während der Operation fortwährend Kohlensäure entwickelt und durch eine lange Chlorcalciumröhre geleitet wird. Durch die zweite Oeffnung wird eine gleich unterhalb des Korkes mündende, weite, 1—2 Fuss lange Glasröhre gebracht, aus welcher die Kohlensäure entweicht. Durch die dritte, sehr enge Oeffnung endlich geht die eigentliche Destillirröhre fast bis auf den Boden des Gefässes, in welches schon vorher ein mit Antimonkalium zum Theil gefüllter kleiner Kolben gebracht wird, der zur Auffangung des Productes und später wieder als Destillationsgefäss dient.

Durch den Apparat lässt man, bevor die Operation beginnt, mindestens eine halbe Stunde lang einen raschen Kohlensäurestrom gehen. Der Kolben wird nun im Anfang schwach und nach und nach stärker so lange erhitzt, bis keine Tropfen mehr übergehen. Der Kolben wird alsdann entfernt, die Destillirröhre, ohne sie aus dem Apparate herauszunehmen, mit Wachs verstopft, und die Operation, die höchstens 20 Minuten dauert, mit einem zweiten Kolben u. s. w. vorgenommen.

Zwei Arbeiter können, wenn 20—24 Kolben in Bereitschaft sind, in einem Tage leicht 120—150 Gr. rohes Product darstellen. Der Kolben, in welchem das Destillat aufgefangen wurde, wird nun in einer Atmosphäre von Kohlensäure verschlossen und nach einigen Stunden die Rectification im gleichen Apparate vorgenommen.

Das Stibäthyl ist ein wasserhelles, äusserst dünnflüssiges, das

Licht ziemlich stark brechendes Liquidum von unangenehmem zwiebelartigen Geruche, welcher jedoch bald verschwindet. Das spec. Gewicht = 1,3244 bei 16°. Bei — 29° wird es noch nicht fest. Es beginnt bei 150° bei einem Drucke von 730 Millimetern zu sieden, der Siedepunkt steigt aber bald bis auf 158,5°, wo er constant bleibt. Seine Dampfdichte = 7,438. Es ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Bringt man an einem Stäbchen einen Tropfen an die Luft, so entsteht ein weisser, dicker Rauch: nach einigen Minuten entzündet sich derselbe und verbrennt mit blendend weisser, stark rauchender Flamme.

Lässt man das Stibäthyl mit der Vorsicht in einen Ballon treten, dass keine Entzündung eintritt, so bildet sich ein weisser Rauch, der sich als Pulver an die Wandungen des Gefässes anlegt; gleichzeitig entsteht jedoch, und besonders, wenn man eine grössere Menge auf die genannte Weise oxydiren lässt, eine zähe, farblose, durchsichtige Masse, welche in Aether löslich ist: diese Masse ist das Stibäthyloxyd. Die pulverförmige Substanz ist in Aether unlöslich, leicht löslich aber in Alkohol und Aether; man hielt sie früher für eine eigenthümliche Säure und nannte sie *Stibäthylsäure*. Später fand man, dass sie nur eine Verbindung von Antimonoxyd (antimoniger Säure) mit Stibäthyloxyd Sb, $(C_4 H_5)_3 O_2$, 2 Sb O_3 sei.

Unter Wasser geht die Oxydation des Stibäthyls nur langsam vor sich; es ist daher am besten, es unter einer Wasserschicht aufzubewahren.

Das Stibäthyl ist rein, wenn seine wässrige Lösung durch Schwefelwasserstoff weder getrübt, noch gefärbt wird; eine Spur von antimonigsaurem Stibäthyloxyd ist genügend, um die Lösung sofort gelb zu färben.

Wenn man Stibäthyl unter Wasser mit Schwefel zusammenbringt, so geht die Verbindung sogleich unter Wärmeentwickelung vor sich; wenn man erhitzt, die wässrige Lösung decantirt und abdampft, so erhält man das Stibäthylsulfuret krystallisirt.

Das Selen verhält sich wie der Schwefel.

Kalte verdünnte Salpetersäure ist auf das Stibäthyl ohne Einwirkung. Beim Erwärmen aber erfolgt unter schwacher Entwickelung von salpetrigen Dämpfen vollständige Lösung. Beim Verdun-

sten der Flüssigkeit erhält man Krystalle von salpetersaurem Stibäthyloxyd.

Wenn man Stibäthyl über Quecksilber in salzsaures Gas bringt, so wird das Volumen des Gases auf die Hälfte reducirt; der Rückstand ist Wasserstoffgas und das Product der Verbindung ist Stibäthylchlorür:

$$\underbrace{C_{12}H_{15}Sb}_{\text{Stibäthyl.}} + 2\,ClH = H_2 + \underbrace{C_{12}H_{15}SbCl_2}_{\text{Stibäthylchlorür.}}$$

Mit rauchender Salzsäure und Stibäthyl erhält man Stibäthylchlorür, während sich zugleich Wasserstoffgas entwickelt.

Wenn man einige Tropfen Stibäthyl durch die Mündung einer engen Röhre, in einen mit Chlorgas gefüllten Ballon bringt, so entzünden sie sich und verbrennen mit heller, russender Flamme. Das Stibäthyl entzündet sich auch beim Zusammenbringen mit Brom.

Jod und Stibäthyl verbinden sich sogleich unter Wasser unter Wärmeentwickelung. Wenn man Jod zu einer ätherischen Lösung von Stibäthyl bringt, so findet augenblicklich lebhaftes Sieden statt und das Jod verschwindet eben so schnell, als in einer Lösung von Kali. Man erhält dadurch Stibäthyljodür.

§ 855. Stibäthyloxyd, $C_{12}H_{15}SbO_2$. Durch directe Oxydation des Stibäthyls lässt sich das Stibäthyloxyd nur schwierig rein darstellen. Dieses Oxyd erzeugt sich aber in grosser Menge, wenn man eine verdünnte, weingeistige Lösung von Stibäthyl in einem lose bedeckten Becherglase langsam verdunsten lässt; dabei bildet sich nur wenig antimonsaures Stibäthyloxyd, während durch Verdunsten der ätherischen Stibäthyllösung diese Verbindung in überwiegender Menge sich bildet. Den Rückstand behandelt man mit Aether, welcher das Stibäthyloxyd auflöst, jedoch auch kleine Mengen der Antimonoxydverbindung; die vollständige Trennung von derselben gelingt nur durch wiederholtes Auflösen in Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung.

Am reinsten und am leichtesten erhält man das Stibäthyloxyd aus seiner schwefelsauren Verbindung. Dieselbe wird in Wasser gelöst, mit Barytwasser versetzt, die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung langsam im Wasserbade verdunstet und der Rückstand mit Weingeist ausgezogen, in welchem sich eine Verbindung von Stibäthyloxyd mit Baryt löst, welche durch Einleiten von Kohlen-

säure zersetzt wird. Man filtrirt nun vom kohlensauren Baryt ab und erhält nach dem Verdunsten der weingeistigen Lösung das Stibäthyloxyd rein. Auf gleiche Weise lässt sich dasselbe auch aus dem salpetersauren Salze darstellen.

Schüttelt man eine weingeistige Lösung von Stibäthyloxyd mit fein zerriebenem Quecksilberoxyd im Ueberschusse, so bildet sich unter rascher Reduction des Oxydes ohne bemerkbare Wärmeentwickelung reines Stibäthyloxyd.

Das Stibäthyloxyd erscheint als eine zähe, vollkommen wasserhelle, durchsichtige Masse ohne Spuren von Krystallisation. Lässt man es mehrere Tage unter einer Glocke über Schwefelsäure stehen, so wird es ziemlich fest, es erweicht aber wieder im Wasserbade. Es besitzt einen stark bitteren Geschmack, welcher dem des schwefelsauren Chinins sehr ähnlich ist; es scheint nicht giftig zu sein, denn selbst grössere Mengen in wässriger Lösung innerlich genommen, bewirken nicht einmal Neigung zum Erbrechen.

An der Luft erleidet es keine Veränderung; es ist nicht flüchtig. Wird es in einer unten zugeschmolzenen Röhre erhitzt, so entweichen dicke, weisse Dämpfe, welche mit heller Flamme verbrennen, während ein antimon- und kohlehaltiger Rückstand bleibt; der grösste Theil des Antimons wird jedoch durch die Destillationsproducte entfernt.

Kalium reducirt das Stibäthyloxyd bei gelinder Erwärmung unter Abscheidung von Stibäthyl.

Rauchende Salpetersäure zersetzt es unter heftiger Feuererscheinung, von verdünnter wird es aber ohne Gasentwickelung aufgelöst.

In concentrirter Schwefelsäure ist es ohne Zersetzung löslich.

Leitet man über Stibäthyloxyd trocknes, salzsaures Gas, so bildet sich unter starker Wärmeentwickelung Wasser und Stibäthylchlorür. Wässrige Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure führen es augenblicklich in die entsprechende Haloidverbindung über.

Schwefelwasserstoff ist ohne sichtbare Einwirkung; nach dem Verdunsten der mit demselben gesättigten Lösung erhält man Krystalle von Stibäthylsulfuret.

§ 856. *Stibäthylsulfuret*, Schwefelstibäthyl, $C_{12} H_{15} Sb S_2$.

Es entsteht durch directe Verbindung des Schwefels mit dem Stibäthyl.

Man stellt es am schnellsten dar, wenn man eine ätherische Stibäthyllösung in einem kleinen Kolben mit gewaschenen und wiedergetrockneten Schwefelblumen kocht. Giesst man die noch warme ätherische Lösung vom überschüssigen Schwefel ab, so erstarrt nach wenigen Minuten die ganze Flüssigkeit zu einem Haufwerk blendend weisser Krystallnadeln. Man lässt die Mutterlauge ablaufen, bringt die Krystallmasse einige Zeit mit der Luft in Berührung, damit sich das noch anhängende Stibäthyl oxydiren kann, löst sie dann wieder in warmem Aether und erhält durch wiederholtes Umkrystallisiren die Verbindung vollkommen rein.

Das Stibäthylsulfuret erscheint als eine sehr voluminöse, silberglänzende Krystallmasse von unangenehmem, schwach mercaptanähnlichem, lang anhaltendem Geruch und von bitterem, schwach an Schwefelkalium erinnernden Geschmack. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, ebenso in warmem, aber schwer löslich in kaltem Aether; es schmilzt erst über 100° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt. An der Luft erleidet es keine Veränderung. Erhitzt man es bis über seinen Schmelzpunkt, so zersetzt es sich unter Bildung eines flüssigen Productes, welches die grösste Aehnlichkeit mit Aethylsulfuret hat. Bringt man in geschmolzenes Stibäthylsulfuret ein Stückchen Kalium, so entwickeln sich augenblicklich Dämpfe von Stibäthyl, welche an der Luft sich entzünden.

Die wässrige Lösung des Stibäthylsulfuretes fällt alle Metalle aus ihren Lösungen als Schwefelmetalle; daher eignet sich diese Verbindung am besten zur Darstellung der Stibäthyloxydsalze. Verdünnte Säuren entwickeln sogleich Schwefelwasserstoff.

Antimonsulfid-Stibäthylsulfuret (sulfantimonigsaures Stibäthylsulfid), $Sb(C_4H_5)_3S_2$, $2\,SbS_3$ wird durch Fällen einer wässrigen Lösung von antimonigsaurem Stibäthyloxyd mit Schwefelwasserstoff dargestellt. Ueber Schwefelsäure getrocknet, erscheint es als hellgelbes Pulver, das im Wasserbade sich bräunt. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man frisch gefällten Kermes in eine überschüssige Lösung von Stibäthylsulfuret bringt.

Diese Verbindung gab bei der Analyse:

	Löwig.		*Theorie.*
Kohlenstoff	11,68	„	11,96
Wasserstoff	2,59	„	2,49
Schwefel	20,70	20,78	21,27.

Bei der trocknen Destillation entwickelt das Antimonsulfid-Stibäthylsulfuret ein Oel, das alle Eigenschaften des Aethylsulfuretes besitzt.

Rauchende Salpetersäure zersetzt die Verbindung unter Feuererscheinung.

Verdünnte Schwefelsäure zersetzt es unter Bildung von Schwefelwasserstoff, Kermes und schwefelsaurem Aethyloxyd.

Stibäthylselenuret. Wird auf dieselbe Weise wie das Sulfuret dargestellt. Wenn man eine ätherische Lösung von Stibäthyl mit gefälltem Selen sieden lässt, so krystallisirt das Stibäthylsulfuret beim Erkalten heraus. Es stimmt in seinen wesentlichen Eigenschaften mit dem Sulfuret überein. Jedoch zersetzt es sich schnell an der Luft unter Freiwerden von Jod.

Schwefelsaures Stibäthyloxyd, $C_{12}H_{15}SbO_2$, S_2O_6. Man erhält es durch Zersetzen einer Lösung von Stibäthylsulfuret mit schwefelsaurem Kupferoxyd. Es ist in Wasser äusserst leicht löslich und krystallisirt daher erst aus der syrupdicken Flüssigkeit in kleinen, ganz weissen Krystallen. Ueberschuss von Schwefelsäure verhindert die Krystallisation, ohne jedoch das Stibäthyloxyd zu zersetzen. Die Krystalle verändern sich bei 100° nicht; sie werden aber weich und schmelzen bei einer etwas höheren Temperatur zu einer farblosen Flüssigkeit. Auch dieses Salz besitzt einen bitteren, lange anhaltenden Geschmack, ist geruchlos, in Weingeist ziemlich leicht löslich, aber fast unlöslich in Aether. Salzsäure fällt aus der wässrigen Lösung Stibäthylchlorür.

Antimonigsaures Stibäthyloxyd, $Sb(C_4H_5)_3O_2$, $2SbO_3$ (früher für Stibäthylsäure gehalten; siehe § 854) bildet sich, wenn man eine ätherische Lösung von Stibäthyl freiwillig verdunsten lässt, und den Rückstand mit einem Gemisch von Alkohol und Aether behandelt, welches das Antimoniit nicht auflöst. Diese Verbindung gab bei der Analyse:

	Löwig.		Theorie.
Kohlenstoff	12,58	12,67	13,38
Wasserstoff	2,70	2,77	2,78
Antimon	68,33	69,04	71,92.

Dieser Körper ist in Wasser und Alkohol löslich. Die kalt bereitete wässrige Lösung ist vollkommen dünnflüssig und hat die Eigenschaft, sich beim Erwärmen wie Stärkekleister zu verdicken und zu einer porcellanähnlichen, zerreiblichen Masse einzutrocknen.

Setzt man zu der weingeistigen Lösung concentrirte Salzsäure, so scheidet sich sogleich Stibäthylchlorür aus, während Antimonchlorür in Lösung bleibt.

§ 857. Stibäthylchlorür, $C_{12}H_{15}SbCl_2$. Man erhält es durch Mischen einer concentrirten Lösung des salpetersauren Salzes mit starker Salzsäure. Es ist ein schweres, farbloses, das Licht stark brechendes Oel von 1,540 spec. Gewicht. Es riecht stark terpentinartig, schmeckt bitter, ist in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei — 12° ist es noch flüssig. Mit Wasserdämpfen scheint es sich in kleiner Menge zu verflüchtigen. Bei der Destillation verhält es sich wie das Stibäthylbromür. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt salzsaures Gas unter starker Wärmeentwickelung, während umgekehrt Salzsäure aus der Lösung des schwefelsauren Stibäthyloxydes Stibäthylchlorür fällt.

Stibäthylbromür, $C_{12}H_{15}SbBr_2$. Man erhält es, indem man zu einer weingeistigen Stibäthyllösung so lange nach und nach eine frisch bereitete weingeistige Bromlösung setzt, als noch die Farbe des Broms verschwindet. Das Gefäss, in welchem man operirt, muss mit Eis abgekühlt werden. Man vermischt nun die Lösung mit einer grossen Menge Wasser, wodurch das Bromür als eine vollkommen farblose, wasserklare, durchsichtige, schwere Flüssigkeit gefällt wird, die man mit Wasser wäscht und über Chlorcalcium trocknet.

Das Stibäthylbromür erscheint als eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 1,953 spec. Gewicht bei 17°, welche bei — 10° zu einer schneeweissen, krystallinischen Masse erstarrt; es riecht unangenehm terpentinartig, reizt beim Erwärmen stark zu Thränen und bewirkt heftiges Niessen, ähnlich dem Chloral. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich aber in Alkohol und Aether. Es ist nicht flüchtig. Es brennt mit weisser Flamme unter Ent-

wickelung stark saurer Dämpfe. Bei der Destillation giebt es neben anderen Producten eine rauchende Flüssigkeit von unerträglichem Chloralgeruche. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt die Verbindung unter Entwickelung bromwasserstoffsaurer Dämpfe; Chlor scheidet augenblicklich das Brom ab.

Stibäthyljodür, $C_{12}H_{15}SbJ_2$. Man stellt es am vortheilhaftesten dar, indem man zu einer weingeistigen Stibäthyllösung, welche in einem Frostgemisch steht, in kleinen Quantitäten so lange Jod setzt, als dessen Farbe verschwindet, und die erhaltene, vollkommen farblose Lösung der freiwilligen Verdunstung überlässt. Das Stibäthyljodür krystallisirt aus der Lösung in vollkommen farblosen, durchsichtigen, oft halbzolllangen Nadeln, die man zuerst aus einer weingeistigen, dann aus einer ätherischen Lösung umkrystallisirt; dies ist nöthig, weil sich fast immer eine kleine Menge eines in Aether unlöslichen Pulvers bildet.

Das Stibäthyljodür besitzt einen schwachen Geruch nach Stibäthyl und einen stark bitteren Geschmack. Von Alkohol und Aether wird es leicht aufgenommen; auch in Wasser ist es, ohne Zersetzung zu erleiden, löslich. Es schmilzt bei 70,5° zu einer vollkommen farblosen, durchsichtigen Flüssigkeit, welche bei der gleichen Temperatur wieder krystallinisch erstarrt; erhitzt man dasselbe auf 100° und lässt es längere Zeit in dieser Temperatur, so sublimirt ein kleiner Theil unverändert, erhöht man aber die Temperatur nur mässig, so tritt die Zersetzung unter Bildung dicker weisser Dämpfe ein; eine Jodausscheidung wird dabei nicht beobachtet.

Kalium bewirkt im geschmolzenen Stibäthyljodür augenblicklich die Reduction. Gegen Metallsalze verhält sich das Stibäthyljodür ganz wie eine Lösung von Jodkalium.

Salzsäure zersetzt das Stibäthyljodür augenblicklich unter Bildung von Stibäthylchlorür. Chlor und Brom machen daraus das Jod frei; das Gleiche bewirkt Salpetersäure unter Bildung von salpetersaurem Stibäthyloxyd. Concentrirte Schwefelsäure verhält sich zu Stibäthyljodür wie zu Jodkalium; es entwickelt sich sogleich ein dicker Dampf von Jodwasserstoff; gleichzeitig wird Jod frei unter Bildung von schwefliger Säure.

§ 858. Salpetersaures Stibäthyloxyd, $C_{12}H_{15}SbO_2$, $2NO_5$. Man erhält es entweder direct durch Sättigen der verdünnten Salpetersäure mit Stibäthyloxyd oder durch Auflösen des Stib-

äthyls in der ebenfalls verdünnten Säure. Das Stibäthyl löst sich in der mässig erwärmten Säure ganz wie ein Metall auf, indem sich von demselben fortwährend Blasen von Stickstoffoxyd entwickeln; es scheidet sich stets, selbst wenn man eine sehr verdünnte Säure anwendet, nebenbei eine kleine Menge Antimonoxyd aus, welche man durch Filtration von der Lösung trennen muss. Da das salpetersaure Stibäthyloxyd in überschüssiger Salpetersäure schwer löslich ist, so kann man das Salz leicht durch gelindes Abdampfen aus der sauren Flüssigkeit in Krystallen erhalten. Concentrirt man die saure Lösung auf dem Wasserbade stark, so scheidet sich die Verbindung in öligen Tropfen aus, welche sich auf dem Boden des Gefässes ansammeln und beim Erkalten krystallinisch erstarren. Das von der sauren Mutterlauge befreite Salz wird in wenig Wasser gelöst, und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Das salpetersaure Stibäthyloxyd bildet schöne, rhomboidale Krystalle, welche in Wasser leicht, in Alkohol schwerer und in Aether kaum löslich sind. Die Lösungen röthen Lakmus und besitzen den gleichen bitteren Geschmack wie das Stibäthyloxyd. Das Salz schmilzt bei 62,5° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei 57° zu einer blendend weissen, krystallinischen Masse erstarrt; beim Erhitzen verpufft es, wie ein Gemenge eines salpetersauren Salzes mit Kohle.

Concentrirte Schwefelsäure scheidet augenblicklich die Salpetersäure aus; vermischt man die wässrige Lösung des Salzes mit concentrirter Salzsäure, so erhält man Stibäthylchlorür als eine farblose, ölige Flüssigkeit. Schwefelwasserstoff ist ohne Reaction auf die Verbindung.

Stibäthylcyanür. Es scheint sich beim Mischen von Stibäthylsulfuret mit einer Lösung von Quecksilbercyanid zu bilden; die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit besitzt in auffallendem Grade den Geruch und Geschmack der Blausäure, und verhält sich gegen Metallsalze genau wie eine Lösung von Cyankalium. Lässt man dieselbe jedoch 24 Stunden stehen, so verändert sie sich, so dass sich beim Kochen mit Alkalien daraus viel Ammoniak entwickelt.

Mit Stibäthyljodür und einer weingeistigen Lösung von Quecksilbercyanid erhält man Krystalle, welche eine Verbindung von *Stibäthylcyanür* mit *Quecksilberjodid* zu sein scheinen.

Wismuthäthyl.

Syn.: Bismäthyl, Bistriäthyl.

§ 859. Das Wismuthäthyl [1]) ist dem Stibäthyl analog zusammengesetzt, und wird auf dieselbe Weise dargestellt:

$$\text{Bismäthyl } C_{12}H_{15}Bi = Bi\begin{cases} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5. \end{cases}$$

Es verhält sich wie ein einfacher Körper und vereinigt sich direct mit Chlor, Brom, Jod, Schwefel etc.

§ 860. Das Wismuthäthyl wird vermittelst Aethyljodür und Wismuth-Kalium dargestellt. Die Wismuthlegirung wird ähnlich dem Antimon-Kalium dargestellt. Das beste Verhältniss der Mischung sind 5 Th. Wismuth auf 4 Th. Weinstein. Man erhitzt zuerst das Gemenge in einem bedeckten hessischen Tiegel so rasch, als nur möglich, ohne ein Uebersteigen der Masse befürchten zu müssen, steigert nach beendigter Verkohlung die Hitze rasch bis zum schnellen Rothglühen, und erhält diese so lange, bis man wahrnimmt, dass die Masse völlig niedergeschmolzen ist und ohne Aufblähen ruhig im Tiegel fliesst; eine zu hohe Temperatur ist zu vermeiden, weil sonst eine grosse Menge Kalium verdampfen würde. Die Hitze wird ermässigt und der Tiegel im verschlossenen Ofen langsam erkalten gelassen; die ganze Operation muss längstens in 80 Minuten beendigt sein. Der im Tiegel befindliche Regulus besitzt für den vorliegenden Zweck die geeignetste Beschaffenheit, wenn er lebhaften Metallglanz zeigt, kleinkörnig, krystallinisch und leicht pulverisirbar ist. In Wasser gebracht, muss er sogleich lebhaft Wasserstoffgas entwickeln.

Man reibt in einem eisernen Mörser 75—90 Gr. zu einem feinen Pulver und mischt es mit einer gleichen Gewichtsmenge trocknen Quarzsandes. Die Mischung wird rasch in einen kleinen Kolben eingetragen, der zu ³/₄ davon erfüllt wird, und sogleich mit so viel

---

1) Breed (1852), Ann. der Chemie und Pharm. LXXXII. p. 106; Journ. für prakt. Chem. LVI. p. 341; Pharm. Centralbl. 1852 p. 445; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1852 p. 601; Dünhaupt, Journ. für prakt. Chem. LXI. p. 399; Pharm. Centralbl. 1854 p. 465.

Aethyljodür übergossen, dass das Ganze einen dicken Brei bildet. Hat man durch Schütteln gehörig gemengt, so setzt man schnell eine Destillirröhre auf, welche in eine mit Eis abgekühlte Vorlage mündet. Nach einer halben Stunde findet schon energische Einwirkung statt; der Kolben erwärmt sich so bedeutend, dass man ihn nicht mehr mit der Hand berühren kann, während das im Ueberschusse vorhandene Aethyljodür (mit kleinen Mengen Bismäthyl) fast vollständig überdestillirt. Nach beendigter Reaction wird der Kolben, noch heiss, fest verschlossen und dieselbe Operation mit 5—6 Kolben wiederholt. Nach deren vollständigem Erkalten bringt man in dieselben eine kleine Menge ausgekochtes Wasser und erwärmt sie so lange gelinde, bis ihr Inhalt vollständig durchweicht ist. Die in sämmtlichen Kolben befindliche Masse wird jetzt in einen mit Kohlensäure gefüllten Cylinder gebracht, der ungefähr zur Hälfte damit angefüllt ist; man übergiesst sie dann mit so viel Aether, dass das Ganze noch gut durchgeschüttelt werden kann. Der Aether nimmt das Bismäthyl leicht auf. Sobald sich das Ganze vollständig geklärt hat, giesst man die ätherische Lösung vorsichtig vom Bodensatze in einen zweiten mit Kohlensäure angefüllten Cylinder. Die rückständige Masse wird nochmals mit Aether extrahirt. Nach Erschöpfung der Masse wird der Aether in einem Kolben, auf dessen Boden sich einige Unzen ausgekochtes Wasser befinden, bei möglichst gelinder Wärme abdestillirt. Ein ununterbrochenes Kochen des Aethers ist zur Abhaltung der atmosphärischen Luft sehr dienlich; vollständig kann jedoch die Bildung von Wismuthoxydhydrat nur vermieden werden, wenn man die Destillation in einem Kohlensäuregasstrome ausführt. Das Bismäthyl findet sich, nachdem aller Aether abdestillirt ist, in Gestalt eines weingelben Oeles unter dem Wasser des Kolbens; das entstandene Oxyd kann durch Schütteln mit verdünnter Salpetersäure leicht entfernt werden. 1500 Gr. Wismuthkalium und 500 Gr. Aethyljodür gaben durchschnittlich 140—160 Gr. Bismäthyl.

Das Bismäthyl ist dünnflüssig, schwach gelblich, von 1,82 spec. Gewicht, hat einen sehr unangenehmen, dem des Stibäthyls ähnlichen Geruch und verursacht selbst in den geringsten Mengen heftiges Brennen auf der Zunge. Es raucht stark an der Luft, entzündet sich unter kleiner Explosion und verbreitet dicke, gelbe Dämpfe. Es löst sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol und Aether. Es ist nicht destillirbar; für sich erhitzt, beginnt zwischen 50 und 60°

die Zersetzung unter Abscheidung von metallischem Wismuth und unter Entwickelung eines permanenten Gases, wahrscheinlich Aethylgases; steigt die Erhitzung bis auf 150°, so erfolgt stets eine heftige Explosion, welche den Apparat zertrümmert.

Mit Wasser, selbst mit Aether, ist das Bismäthyl destillirbar. Es setzt sich nach kurzer Zeit aus dem bei der Darstellung des Bismäthyls durch Destillation erhaltenen Aether ein weisses, oft auch gelbliches Pulver ab, das mit organischen Substanzen verunreinigtes Wismuthoxyd ist.

Bringt man in eine Flasche, deren Boden mit etwas Wasser bedeckt ist, Bismäthyl, so oxydirt sich dasselbe rasch und unter Bildung eines weissen Dampfes; ist es nach einigen Tagen verschwunden, so findet sich auf dem Boden des Gefässes Wismuthoxydhydrat, während zugleich ein starker Geruch nach Weingeist zu bemerken ist.

In chemischer Beziehung gleicht das Bismäthyl dem Stibäthyl, doch sind seine Verbindungen weniger beständig als die der letzteren. In alkoholischer Lösung verbindet es sich leicht unter Wärmeentwickelung mit Jod und Brom, aber nach einiger Zeit findet Zersetzung statt.

Es löst sich in verdünnter Salpetersäure, aber beim Verdampfen der Lösung bleibt reines, salpetersaures Wismuthoxyd im Rückstand.

§ 860a. Bisäthyl, $C_4 H_5 Bi$. Mit diesem Namen bezeichnet Landolt eine Verbindung von 1 At. Aethyl mit 1 At. Wismuth, die bei der Einwirkung von Wismuthäthyl auf Quecksilberchlorid sich bildet.

Landolt hat folgende Bisäthylverbindungen dargestellt:

Bisäthyloxyd	$C_4 H_5 Bi O_2$,
Bisäthyljodür	$C_4 H_5 Bi J_2$,
Bisäthylchlorür	$C_4 H_5 Bi Cl_2$,
Bisäthylsulfuret	$C_4 H_5 Bi S_2$,
Salpetersaures Bisäthyloxyd	$C_4 H_5 Bi O_2, 2 NO_5$.

§ 860b. Die *Chlorverbindung*, $C_4 H_5 Bi Cl_2$. Bringt man in eine verdünnte, weingeistige Wismuthäthyllösung, zu der man einige Tropfen Salzsäure gesetzt hat, eine ebenfalls verdünnte, warme, weingeistige Quecksilberchloridlösung, so entsteht anfangs kein Niederschlag; später jedoch bildet sich ein leichter, voluminöser Nie-

derschlag, welcher sich aber beim Erwärmen der Flüssigkeit vollständig wieder auflöst. Die Reaction ist beendigt, wenn ein Tropfen der Flüssigkeit in einer Quecksilberchloridlösung keinen Niederschlag mehr hervorbringt; so lange letzteres stattfindet, ist noch unzersetztes Wismuthäthyl vorhanden.

Man erwärmt nun auf dem Wasserbade, bis eine vollkommen klare Lösung erzielt ist, und giesst, falls etwas Quecksilber sich ausgeschieden hat, die Flüssigkeit von demselben ab. Beim Erkalten dieser Flüssigkeit scheiden sich silberglänzende Blättchen von Quecksilberäthylchlorür ($C_4 H_5 Hg_2 Cl$) ab, während in der Flüssigkeit sich das *Bisäthylchlorür* gelöst befindet. Die stattfindende Zersetzung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$4\,HgCl + \underbrace{C_{12} H_{15} Bi}_{\text{Wismuthäthyl.}} = 2\,(\underbrace{C_4 H_5 Hg_2 Cl}_{\text{Quecksilberäthylchlorür.}}) + \underbrace{C_4 H_5 Bi Cl_2}_{\text{Bisäthylchlorür.}}$$

Das Quecksilberäthylchlorür wird durch Abfiltriren getrennt. Verdunstet man die Lösung im Wasserbade bis auf einen kleinen Rückstand, so bleibt dieselbe vollständig durchsichtig; in der Kälte scheidet sich meist noch etwas von der Quecksilberverbindung aus, welche durch Filtration getrennt wird. Lässt man das Filtrat noch weiter verdunsten, so erhält man kleine, weisse Krystalle, welche ohne Zweifel die Chlorverbindung sind.

Die *Jodverbindung*, $C_4 H_5 Bi J_2$. Wenn man zu der Lösung, aus welcher sich das Quecksilberäthyljodür ausgeschieden hat, Jodkalium setzt, so nimmt die farblose Flüssigkeit sogleich eine intensiv gelbrothe Färbung an. Die klare Lösung wird mit so viel Wasser vermischt, dass eine Trübung eintritt und dann auf dem Wasserbade mässig erwärmt. Es entsteht eine völlig klare Lösung, welche man langsam erkalten lässt. Während des Erkaltens scheidet sich die Jodverbindung in prachtvollen goldgelben, krystallinischen, sechsseitigen Blättchen aus, die sich in Wasser kaum, auch in Aether nur schwierig, leicht dagegen in Alkohol lösen.

Das *Bisäthyloxyd*, $C_4 H_5 Bi O_2$. Wenn man zu wässrig-weingeistiger Lösung der Jodverbindung Kalilauge setzt, so entsteht ein gelbweisser Niederschlag des Oxydes, der sich schon im geringsten Ueberschusse des Kalis wieder auflöst. Ammoniak hingegen fällt das Oxyd, ohne es, im Ueberschusse angewendet, aufzulösen. Wird

der Niederschlag sogleich auf ein Filter gebracht, einige Mal mit absolutem Alkohol ausgewaschen, dann ausgepresst und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, so erscheint derselbe unter der Glocke der Luftpumpe betrachtet, als ein amorphes, gelbes Pulver; sowie aber dasselbe an die atmosphärische Luft gebracht wird, entzündet es sich augenblicklich unter Bildung eines starken, gelben Rauches.

Das *salpetersaure Salz*, $C_4 H_5 Bi O_2$, $2 N O_5$. Bringt man genau 2 At. salpetersaures Silberoxyd mit 1 At. Stibäthyl zusammen, so tritt augenblicklich gegenseitige Zersetzung ein, es scheidet sich Jodsilber aus und die Lösung enthält salpetersaures Bisäthyloxyd. Wird die Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Syrupdicke verdunstet, so verwandelt sie sich zuletzt in eine strahlig krystallinische Masse, die sich anfänglich vollkommen klar in Wasser löst, unangenehm metallisch schmeckt und eigenthümlich nach ranziger Butter riecht. Sie zersetzt sich schon beim geringsten Erhitzen unter Verpuffung und verbrennt mit blassgelber, fahler Flamme; die Zersetzung tritt schon ein, wenn man die Verbindung auf ein bis auf 40° erwärmtes Platinblech bringt.

Das *Bisäthylsulfuret*, $C_4 H_5 Bi S_2$ (?) bildet sich wahrscheinlich als brauner, amorpher, nach Schwefeläthyl riechender Niederschlag, wenn man in eine weingeistige Lösung von Bisäthyljodür Schwefelwasserstoffgas leitet.

Zinnäthyl.

Syn.: Stannäthyl.

§ 861. Frankland zeigte [1]), dass bei der Einwirkung von Aethyljodür auf metallisches Zinn das Jodür eines organischen Metalls sich bildet, welches mit dem Namen Stannäthyl bezeichnet worden

1) Frankland (1852), Ann. der Chem. und Pharm. LXXI p. 213; LXXXV. p. 329; Journ. für prakt. Chem. LVIII. p. 421; Pharm. Centralbl. 1853 p. 225; Cahours und Riche, Compt. rend. XXXV. p. 91; XXXVI. p. 1001; Journ. für prakt. Chem. LVII. p. 149; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIV. p. 333; Pharm. Centralbl. 1852 p. 606; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 576; Löwig, Journ. f. prakt. Chem. LVII. p. 385; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIV. p. 308; Pharm. Centralbl. 1852 p. 849, 865, 889; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 577.

ist. Dieses Jodür bildet durch doppelte Zersetzung ein Oxyd, ein Chlorür, eine salpetersaure Verbindung etc.:

Stannäthyl	$C_8H_{10}Sn_2$	$= \left.\begin{matrix} C_4H_5Sn \\ C_4H_5Sn \end{matrix}\right\}$,
Stannäthyloxyd	$C_8H_{10}Sn_2O_2$	$= \left.\begin{matrix} C_4H_5SnO \\ C_4H_5SnO \end{matrix}\right\}$,
Stannäthylchlorür	C_4H_5SnCl	$= \left.\begin{matrix} C_4H_5Sn \\ Cl \end{matrix}\right\}$,
Stannäthyljodür	C_4H_5SnJ	$= \left.\begin{matrix} C_4H_5Sn \\ J \end{matrix}\right\}$,
Salpetersaures Stannäthyloxyd	$C_4H_5SnNO_6$	$= \left.\begin{matrix} C_4H_5SnO \\ NO_5 \end{matrix}\right\}$.

Von Cahours und Riche sind diese Verbindungen gleichfalls dargestellt worden.

Das Stannäthylchlorür repräsentirt Zinnchlorid, in welchem 1 At. Chlor durch 1 At. Aethyl C_4H_5 ersetzt worden ist:

Zinnchlorid $Sn \left\{\begin{matrix} Cl \\ Cl, \end{matrix}\right.$

Stannäthylchlorür $Sn \left\{\begin{matrix} Cl \\ C_4H_5. \end{matrix}\right.$

An die vorstehenden Verbindungen schliessen sich eine grosse Anzahl anderer Körper an, welche Löwig bei der Reaction von Aethyljodür auf Zinnnatrium erhalten hat.

Es bilden sich hierbei nicht allein Stannäthyl und Zinn- und Natriumjodür, sondern auch andere Jodüre und organische Metalle, in welchen Löwig folgende Radikale annimmt:

Stannäthyl	$Sn(C_4H_5)$,
Methylen-Stannäthyl	$Sn_2(C_4H_5)_2$,
Elayl-Stannäthyl	$Sn_4(C_4H_5)_4$,
Ace-Stannäthyl	$Sn_4(C_4H_5)_3$,
Methyl-Stannäthyl	$Sn_2(C_4H_5)_3$,
Aethyl-Stannäthyl	$Sn_4(C_4H_5)_5$,
und das Radikal	$Sn_6(C_4H_5)_4$.

Die Nomenklatur dieser Radikale scheint mir nicht glücklich gewählt; ausserdem ist die Richtigkeit vorstehender Formeln noch keineswegs bewiesen. Bis zu der Zeit, in welcher dieser Gegenstand besser erörtert sein wird, bezeichne ich die Stannäthyle Löwig's durch die von diesem Chemiker angenommenen Verhältnisse zwi-

schen Zinn und Aethyl, und sage $^2/_3$ *Stannäthyl* oder *Distannäthyl*, $^4/_4$ *Stannäthyl*, $^4/_3$ *Stannäthyl* etc. etc.

§ 862. Die bei der Reaction von Aethyljodür auf Zinnnatrium sich bildenden Producte bestehen aus den Metallen dieser Radikale oder aus ihren Jodverbindungen.

Die Stannäthylmetalle sind bei gewöhnlicher Temperatur von dicklicher oder ölartiger Consistenz, sind löslich in Aether, sehr wenig löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Wasser. Ihr übrigens schwacher Geruch erinnert an den gewisser faulender Früchte; wenn man sie zwischen den Fingern reibt, so entwickelt sich ein entschiedener Zinngeruch. Ihr Geschmack ist brennend und unangenehm. Sie entzünden sich weder an der Luft, noch rauchen sie an derselben; wenn man sie anzündet, so brennen sie unter Funkensprühen unter Verbreitung von dickem Rauch mit heller Flamme.

Wenn man die weingeistige Lösung dieser Stannäthyle bei Zutritt der Luft verdunstet, so oxydiren sich diese Metalle allmälig; die so gebildeten Oxyde erscheinen bald als amorphe, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Pulver, bald als syrupdicke, krystallisirbare, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliche Massen. Die in Alkohol unlöslichen Oxyde werden durch Ammoniak aus ihren Salzlösungen gefällt; die in Alkohol löslichen Oxyde treiben das Ammoniak aus seinen Verbindungen aus und verhalten sich im Allgemeinen wie starke Basen.

Die Stannäthyle, welche unlösliche Oxyde bilden, geben krystallisirbare, geruchlose Salze. Die anderen Stannäthyle bilden flüssige Haloidverbindungen, die einen starken, dem Senföl ähnlichen Geruch besitzen.

In ihrer ätherischen Lösung fällen die Stannäthyle aus einer weingeistigen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd sogleich metallisches Silber.

Mit rauchender Salpetersäure befeuchtet, entzünden sich die Stannäthylmetalle unter Explosion. Verdünnte Salpetersäure wirkt auf sie ein, wie auf die gewöhnlichen Metalle, es entwickeln sich rothe Dämpfe und es bilden sich salpetersaure Salze.

Die Stannäthyle verbinden sich mit vieler Energie mit Chlor, Brom und Jod; die Jodüre sind in Alkohol, selbst in verdünntem löslich.

Die Stannäthylmetalle zersetzen endlich die Wasserstoffsäuren

unter Wasserstoffentwickelung; sie verhalten sich demnach im Allgemeinen wie die positiven Metalle.

§ 863. Wie schon angegeben, erhielt Löwig durch Einwirkenlassen von Aethyljodür auf Zinnnatrium, die verschiedenen Stannäthyle oder ihre Jodüre.

Zur Darstellung des Zinnnatriums schmilzt man 6 Th. Zinn in einem irdenen Tiegel und setzt 1 Th. noch mit Steinöl befeuchtetes Natrium in kleinen Quantitäten hinzu. Ist das Natrium geschmolzen, so rührt man mit einem eisernen Stabe um. Die kleine Menge Steinöl, mit der die Natriumkugeln benetzt sind, entzünden sich, und die bei dieser Verbrennung sich bildenden Gase verhindern den Zutritt der Luft zu dem Metalle. Beim Erkalten erhält man eine vollkommen krystallinische, silberweisse Legirung, die sich in dicken Stücken und mit Quarzsand bedeckt, in einem wohl verschlossenen Glase lange unverändert aufbewahren lässt.

Die Operation muss schnell beendigt werden; in einer Viertelstunde kann man sich leicht 2—3 Pfund der Legirung bereiten.

Wendet man auf 1 Th. Natrium 3—4 Th. Zinn an, aber nicht mehr, so findet beim Erstarren der Masse eine starke Ausdehnung statt, wodurch der Tiegel jedes Mal zersprengt wird.

Die erste Legirung (aus 6 Th. Zinn und 1 Th. Natrium) eignet sich am besten zur Darstellung der fraglichen Verbindungen.

Zur Ausführung der Reaction dienen kleine Kölbchen von 90 — 120 Gr. Capacität. In jedes Kölbchen kommt ein inniges Gemenge von 60 Gr. der Legirung mit 15—20 Gr. Quarzsand. Die Legirung wird in einem eisernen Mörser schnell fein zerrieben und der Sand in kleinen Quantitäten zugesetzt. Der Inhalt des Kölbchens wird mit so viel Aethyljodür innig durch Schütteln gemengt, dass das Ganze einen dicken Brei bildet, und dann schnell eine Destillationsröhre aufgesetzt. In einigen Minuten und zwar um so schneller, je mehr die Legirung Natrium enthält, beginnt die Reaction unter starker Erhitzung. Ist das überschüssig zugesetzte Aethyljodür abdestillirt, so wird der Kolben noch warm luftdicht verschlossen und die gleiche Operation mit einem zweiten Kolben vorgenommen. 16 Ballons erfordern ungefähr 500 Gr. Aethyljodür. Ist der Kolbeninhalt vollständig erkaltet, so wird die Masse nochmals mit Aethyljodür befeuchtet. In der Regel tritt nach einigen Minuten eine heftige Reaction ein.

Wenn nach dem Erkalten eine kleine Menge des Kolbeninhaltes in Wasser gebracht eine Wasserstoffentwickelung veranlasst, so wird zum dritten Male Aethyljodür zugesetzt. Die eintretende Reaction ist immer noch mit einer solchen Wärmeentwickelung begleitet, dass das überschüssig zugesetzte Aethyljodür abdestillirt. Nach dem Erkalten ist die Masse in dem Kolben gewöhnlich trocken und staubig; sie besitzt eine gelbliche Farbe und einen unerträglichen Geruch. Man bringt nun den Kolbeninhalt in eine mit Aether ziemlich angefüllte Flasche und schüttelt gut um; die 16 Kolben erfordern ungefähr 2—2½ Kilogramme Aether. Die Flasche wird lose verschlossen und der Aether 1—2 Stunden lang unter öfterem Umschütteln mit der Masse in Berührung gelassen. Hierauf wird die tief dunkelbraun gefärbte Lösung klar in eine mit Kohlensäure gefüllte Flasche gegossen und in derselben ½—1 Stunde gelassen. Während dieser Zeit scheidet sich, besonders wenn die Luft nicht vollständig aus der Flasche entfernt war, ein brauner Körper aus, welcher auf einem Filter gesammelt, an der Luft zu einer weissen, geruchlosen Masse eintrocknet.

In der ätherischen Lösung befinden sich nun 5—6 organische Radikale und eine Anzahl Jodverbindungen; die letzteren sind um so reichlicher vorhanden, je weniger unzersetztes Zinnnatrium der Kolben enthielt.

Um diese Producte zu trennen, setzt man zu der ätherischen Flüssigkeit $^1/_{10}$ — $^1/_{12}$ absoluten Weingeist und destillirt den Aether im Wasserbade vollständig ab. Auf dem Boden der Retorte befindet sich nun eine dunkelrothe, fast schwarze Masse von terpentinähnlicher Consistenz, von welcher die weingeistige Lösung noch heiss in ein mit Kohlensäure angefülltes Gefäss gegossen wird; hier scheidet sich bei ruhigem Stehen eine beträchtliche Menge eines gelb gefärbten Oeles aus. Die davon abgegossene weingeistige Flüssigkeit enthält immer noch eine beträchtliche Menge des Gemenges der Stannäthyle. Man setzt zu derselben tropfenweise Wasser, bis eine Probe aus einer mit Weingeist versetzten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd kein metallisches Silber mehr, sondern nur reines Jodsilber fällt. Wenn letztere Reaction stattfindet, so enthält die alkoholische Flüssigkeit keine Stannäthyljodüre mehr.

Die Trennung der verschiedenen Stannäthyle kann durch Zusatz von Jod zu der ätherischen Lösung geschehen, so lange als dieselbe

noch entfärbt wird. Der Jodzusatz hat zum Zweck die Stannäthyle in Jodverbindungen zu erhalten, von denen einige krystallisirt dargestellt werden können. Durch Silberoxyd verwandelt man darauf diese Jodverbindungen in Stannäthyloxyde; von diesen letzteren sind einige in Alkohol löslich, andere darin unlöslich. Die Umwandelung der Stannäthyloxyde in schwefelsaure Salze vermittelst verdünnter Schwefelsäure, gestattet auch durch Krystallisirenlassen einige dieser Verbindungen zu trennen.

§ 864. Stannäthylverbindungen. Das Stannäthyljodür bildet sich durch die Einwirkung von metallischem Zinn auf Aethyljodür. Das Metall Stannäthyl findet sich unter den Producten der Einwirkung von Aethyljodür auf Zinnnatrium (Löwig); es wird niedergeschlagen, wenn man ein Zinnblech in eine Lösung eines Stannäthylsalzes bringt (Frankland).

Stannäthyl, C_4H_5Sn, C_4H_5Sn. Dieses Metall erscheint als dickes Oel von äusserst angreifendem Geruche, das wahrscheinlich im reinen Zustande farblos ist. Bei — 12° wird es noch nicht fest. Sein spec. Gewicht ist 1,558 bei 15°.

Es ist löslich in Aether, wenig löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Es siedet bei ungefähr 150° und zersetzt sich dabei in metallisches Zinn und in eine farblose, riechende, flüchtige Flüssigkeit, welche viel Zinn enthält und keine Neigung zeigt, sich mit Jod oder Brom zu verbinden.

Wenn man seine ätherische Lösung an der Luft verdunstet, so scheidet sich Stannäthyloxyd als weisses Pulver ab.

Es verbindet sich direct mit Chlor, Brom und Jod und bildet Stannäthylchlorür, -bromür und -jodür.

Stannäthyloxyd, C_4H_5SnO, C_4H_5SnO. Es ist schon angegeben worden, dass diese Verbindung sich durch directe Oxydation des Stannäthyls bildet.

Wenn man zu einer Lösung der Stannäthyloxydsalze Ammoniak setzt, so scheidet sich das Stannäthyloxyd als weisser, schwerer, amorpher, dem Zinnoxyd ähnlicher, aber weit leichterer Niederschlag aus. Es riecht eigenthümlich, etwas ätherartig, und besitzt einen bitteren Geschmack. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, es löst sich aber leicht in Säuren und giebt krystallisirbare

Salze. Es löst sich auch in den fixen Alkalien auf. Die Stannäthylsalze sind den Zinnoxydsalzen äusserst ähnlich.

Stannäthylsulfuret. Es scheidet sich nach Löwig in Gestalt eines weissen Niederschlages aus, wenn man Schwefelwasserstoffgas durch eine saure Lösung eines Stannäthyloxydsalzes leitet. Es ist ein weisses, amorphes Pulver von scharfem, ekelerregendem Geruche, der sehr an faulen Rettig erinnert. Es ist unlöslich in verdünnten Säuren und in Ammoniak, löslich aber in concentrirter Salzsäure, sowie in Lösungen der fixen Alkalien und Schwefelalkalimetallen; aus den letzteren Lösungen wird es auf Zusatz einer Säure unverändert gefällt. Es schmilzt in der Hitze unter Aufblähen und stösst dabei unangenehm riechende Dämpfe aus. Salpetersäure zersetzt es in der Wärme unter Bildung von Zinnoxyd.

Nach Cahours und Riche erscheint das mittelst Schwefelwasserstoff und Stannäthyljodür dargestellte Stannäthylsulfuret in Gestalt farbloser, in Wasser unlöslicher, in Alkohol löslicher Tröpfchen, die nach und nach erstarren. Sowohl das Erstarrte, als auch das noch Flüssige haben die Zusammensetzung des Stannäthylsulfuretes.

Schwefelsaures Stannäthyloxyd, 2 (C_4 H_5 Sn O), S_2 O_6. Kleine, perlmutterglänzende Blättchen, löslich in Wasser und Alkohol, durch Zersetzen von Stannäthyljodür mit schwefelsaurem Silberoxyd erhalten.

Stannäthylchlorür, C_4 H_5 Sn Cl. Salzsäure löst Stannäthyloxyd auf und giebt beim Abdampfen silberweisse Krystalle von angreifendem Geruche. Diese Verbindung schmilzt schon bei etwas über 30°, ist sehr flüchtig und sublimirt bei gelinder Wärme, bei welcher die Verbindung noch nicht schmilzt, in prachtvollen, harten Krystallnadeln.

Stannäthylbromür, C_4 H_5 Sn Br. Man erhält es direct gleich dem Stannäthyljodür; es krystallisirt in schönen, leicht schmelzenden Nadeln. Gegen Lösungsmittel verhält es sich wie das Stannäthyljodür.

Stannäthyljodür, C_4 H_5 Sn J. Nach Cahours und Riche erbitzt man in zugeschmolzenen Röhren im Oelbade bei einer Temperatur von 160—180° Zinnfeile mit Aethyljodür. Die Flüssigkeit nimmt allmälig ab, und nach Verlauf von höchstens 24 Stunden erstarrt die Substanz nach dem Erkalten zu einer aus grossen Krystallen bestehenden Masse. Dieses feste Product ist ein Gemenge von

unveränderter Zinnfeile, gelbem und rothem Zinnjodür und Stannäthyljodür. Letzteres löst sich in Wasser und leichter in Alkohol, wodurch man dasselbe von anderen Producten trennen kann.

Löwig ist der Ansicht, dass sich bei vorstehender Reaction neben dem Stannäthyljodür eine gewisse Menge Stannäthyl bildet, welches dem in Alkohol unlöslichen Rückstand beigemengt bleibt. Nach Cahours und Riche bildet sich bei dieser Reaction eine gewisse Menge Distannäthyljodür.

Löwig erhielt ferner Stannäthyljodür durch Zusatz von Jod zu einer ätherischen Stannäthyllösung, so lange als das Gemenge sich noch entfärbt, und durch freiwilliges Verdunsten der Lösung.

Frankland stellt das Stannäthyljodür durch Zersetzen des Aethyljodürs durch metallisches Zinn im Sonnenlichte dar. Er bringt beide Substanzen in zugeschmolzene Röhren, die sich nahe beim Focus eines 18 zölligen parabolischen Brennspiegels befinden, entweder isolirt oder von einer Lösung von Kupfervitriol umgeben.

Die Einwirkung ist nach einigen Tagen der Einwirkung des Sonnenlichtes vorüber. Im diffusen Lichte ist sie äusserst langsam und braucht mehrere Monate zu ihrer Beendigung. Man löst das krystallinische Product in siedendem Weingeist, und stellt die Lösung in den leeren Raum. (Bei dieser Reaction bildet sich stets eine kleine Menge eines Gasgemenges, das aus ölbildendem Gase und Aethylwasserstoff, wahrscheinlich von einer secundären Reaction herrührend, besteht.)

Das Stannäthyljodür bildet sehr glänzende Nadeln oder kleine rectanguläre Prismen von entschiedenem Senfgeruch. Die gelbliche Farbe dieser Krystalle rührt von der Zersetzung einer kleinen Menge Substanz her, einer Zersetzung, die besonders stattfindet, wenn das Gefäss, welches die Lösung enthält, von den Sonnenstrahlen getroffen wird. Beim Auspressen zwischen Fliesspapier werden die Krystalle farblos und verlieren fast allen Geruch.

So gereinigt, schmilzt dieser Körper bei 38° (Cahours und Riche; 42° Frankland), und erscheint dann als wasserhelles Oel; bei stärkerem Erhitzen bilden sich farblose Dämpfe, die sich an den Wänden des Gefässes zu langen, farblosen Nadeln verdichten, während nur ein sehr kleiner Theil des Productes sich verändert. Er siedet bei 240°, wobei er sich theilweise zersetzt.

Kaltes Wasser löst das Stannäthyljodür in kleiner Quantität auf,

beim Erhitzen schmilzt es und sammelt sich am Boden des Gefässes in Gestalt eines farblosen Oeles an, das sich nach und nach auflöst. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Sieden unter Bildung von Stannäthyloxyd und Jodwasserstoffsäure.

Alkohol löst das Stannäthyljodür, besonders in der Wärme in grosser Menge auf; wasserfreier Aether löst es in noch grösserer Menge.

Die Lösung des Stannäthyljodürs verhält sich gegen Metalllösungen wie Jodkalium, sie erzeugt in Blei-, Quecksilber- und Silbersalzen die nämlichen Niederschläge.

Salpetersaures Stannäthyloxyd, C_4H_5SnO, NO_5. Man erhält das Salz entweder durch Auflösen des Oxydes in verdünnter Salpetersäure oder durch doppelte Zersetzung von Stannäthyljodür mit salpetersaurem Silberoxyd. Es krystallisirt in ziemlich grossen Krystallen; es schmilzt beim Erhitzen und brennt unter schwachem Verpuffen ab.

Phosphorsaures Stannäthyloxyd. In Wasser unlösliches Salz.

Kohlensaures Stannäthyloxyd. In Wasser unlösliches Salz.

Ameisensaures Stannäthyloxyd. In Wasser ziemlich lösliches und vollkommen deutlich krystallisirendes Salz.

Oxalsaures Stannäthyloxyd. In Wasser unlösliches Salz.

Essigsaures Stannäthyloxyd. Krystallisirbare Verbindung, die man durch Auflösen von Stannäthyloxyd in Essigsäure erhält.

Weinsaures Stannäthyloxyd. In Wasser ziemlich leicht lösliches Salz, welches vollkommen deutlich krystallisirt.

§ 865. Verbindungen des $^3/_2$ Stannäthyl oder Distannäthyl (Methylenstannäthyl nach Löwig). Das Metall ist isolirt nicht dargestellt worden.

Das *Oxyd* wird aus Distannäthyljodür und Ammoniak oder Silberoxyd dargestellt. Es ist eine amorphe Substanz, welche krystallisirbare Salze bildet.

Das *Chlorür* $(C_4H_5Sn)_2Cl$ wird durch Auflösen des Oxydes in Salzsäure erhalten; es krystallisirt beim Erkalten der weingeistigen

Lösung in glänzenden Blättchen. Es löst sich nur schwer in Alkohol. Bei der Analyse gab es folgende Resultate:

	Löwig.			*Theorie.*
Kohlenstoff	22,14	22,25	22,20	22,69
Wasserstoff	4,86	5,00	5,02	4,74
Chlor	17,06	16,84	16,84	16,78.

Das *Jodür* bildet kleine, harte, in Alkohol wenig lösliche Krystalle, die sich aus der siedenden weingeistigen Lösung in Tafeln ausscheiden. Löwig erhielt dieses Salz durch freiwilliges Verdunsten der von der Darstellung der Stannäthyle (Seite 436) herrührenden Mutterlaugen.

Bei der Einwirkung von Zinn auf Jodäthyl bildet sich nach Cahours und Riche ausser dem Hauptproduct Stannäthyljodür, eine kleine Menge eines rettigähnlich riechenden Oeles, das wahrscheinlich Distannäthyljodür ist; in grösserer Menge bildet es sich, wenn man die Reaction nach wenigen Minuten unterbricht.

§ 866. Verbindungen des $^4/_4$ Stannäthyl oder Tetrastannäthyl (Elaylstannäthyl nach Löwig). Das Metall dieses Radikales ist nicht dargestellt worden.

Das *Oxyd* erscheint eben so wie das Stannäthyloxyd als ein schneeweisses, amorphes Pulver, welches aus seinen Verbindungen durch Ammoniak in Gestalt eines flockigen Niederschlages gefällt wird. Auch von reinem Kali wird es gefällt, löst sich aber in einem geringen Ueberschusse desselben auf. In Wasser ist es ganz unlöslich, löst sich dagegen in geringer Menge in Alkohol und Aether. Mit den Säuren bildet es farblose, in Weingeist und Aether lösliche Salze,, welche durch einen grossen Wasserzusatz aus der weingeistigen Lösung gefällt werden, wodurch sie sich wesentlich von den Stannäthyloxydsalzen unterscheiden.

Das *Chlorür* krystallisirt zuletzt heraus, wenn das Gemenge der Oxyde in Weingeist und Salzsäure gelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen wird.

Das *Bromür* ähnelt dem Chlorür.

Das *Jodür* $(C_4 H_5 Sn)_4$, J krystallisirt in schönen, rhombischen Tafeln, manchmal auch in schuppigen und nadelförmigen Krystallen, welche sich fettig anfühlen und leicht zerreiben lassen. In Wasser ist diese Verbindung ganz unlöslich, aber leicht löslich in Weingeist und namentlich in Aether. Man erhält sie durch Behan-

deln der Stannäthyle, welche sich aus der Lösung der Stannäthyle in einem Gemenge von Alkohol und Aether, durch Wasser in Gestalt eines Oeles abscheiden (vergl. Seite 436), mit Jod. Bei der Analyse gab sie folgende Resultate:

	Löwig.			Theorie.
Kohlenstoff	19,61	19,14	19,28	20,04
Wasserstoff	4,32	4,28	4,52	4,15
Zinn	49,22	„	„	49,27
Jod	25,74	26,00	25,10	26,54
				100,00.

Das *salpetersaure Salz*, $(C_4 H_5 Sn)_4 O, NO_5$ wird erhalten, indem man das Gemenge der Radikale, welche durch Wasser aus der kalten, weingeistigen Lösung gefällt werden, besonders die letzten Portionen, in einem Gemisch von Aether und Alkohol löst, die gelösten Radikale genau durch salpetersaures Silberoxyd zersetzt, und die vom Silberniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit bei gelinder Wärme verdunstet. In dem öligen Rückstande bilden sich nach einiger Zeit Krystalle, die man auspresst und mit Aether behandelt, welcher einen Theil ungelöst lässt. Aus der ätherischen Lösung krystallisirt dann das salpetersaure Salz heraus.

§ 867. Verbindungen des $^4/_3$ Stannäthyl (Acetstannäthyl nach Löwig). Das Metall dieses Radikales ist noch nicht im reinen Zustande isolirt worden.

Das *Jodür*, $(C_4 H_5)_3 Sn_4 J$ krystallisirt gewöhnlich aus seiner ätherischen Lösung in schönen, sternförmig gruppirten Nadeln; es ist ohne Geruch, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei der Analyse gab es folgende Zahlen:

	Löwig.			Theorie.
Kohlenstoff	15,25	15,41	15,50	16,00
Wasserstoff	3,46	3,41	3,45	3,33
Zinn	51,64	„	„	52,45
Jod	28,06	28,38	28,34	28,22
				100,00.

Das *salpetersaure Salz*, $(C_4 H_5)_3 Sn_4 O, NO_5$ wird durch genaues Zersetzen einer weingeistigen Lösung der vorstehenden Jodverbindung mittelst salpetersauren Silberoxydes erhalten. Es krystallisirt in kleinen, glänzenden, ziemlich harten Krystallen, welche beim Erhitzen ohne Verpuffung abbrennen, und sich in Alkohol, wenig in Aether lösen.

§ 868. **Verbindungen des $^2/_3$ Stannäthyl** (Methstannäthyl nach Löwig). Die letzten Portionen, welche aus der kalten, weingeistigen Lösung der gemengten Radikale durch Wasser gefällt werden, bestehen hauptsächlich aus $^2/_3$ Stannäthyl (Methstannäthyl) und $^4/_5$ Stannäthyl (Aethstannäthyl). Dieses Gemenge ist vollkommen farblos und besitzt ein spec. Gewicht von 1,320.

Das *Oxyd* wird auf folgende Weise erhalten: Man löst das schwefelsaure Salz in Weingeist, vermischt die Lösung mit Barytwasser und verdampft das Ganze bei einer Temperatur von 80° im Wasserbade bis zur Trockne. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol geschüttelt, hierauf wird filtrirt und die weingeistige Lösung unter der Glocke über Schwefelsäure verdunstet. Bei einer gewissen Concentration bilden sich schöne, säulenförmige, durchsichtige Krystalle, welche wahrscheinlich das Oxydhydrat darstellen.

Diese Krystalle schmelzen schon unter 100° zu einer öligen Flüssigkeit und verflüchtigen sich nach und nach, jedoch nur sehr langsam, so dass man die weingeistige Lösung ohne merklichen Verlust des Oxydes auf dem Wasserbade verdunsten kann. Schmilzt man die Krystalle auf dem Wasserbade und hält man über die geschmolzene Masse einen mit Salzsäure befeuchteten Stab, so bilden sich weisse Nebel.

Das Hydrat ist in Wasser schwer löslich, es löst sich aber ziemlich leicht in wasserhaltigem Weingeist und auch in Aether. Es ist eine starke Base und scheidet das Ammoniak, die Magnesia, das Zinkoxyd, überhaupt alle Metalloxyde aus ihren Salzen ab. Es bläuet geröthetes Lakmuspapier; sein Geschmack ist ätzend, penetrant, verbreitet sich im ganzen Schlunde und ist sehr lange anhaltend. Es zieht Kohlensäure aus der Luft an.

Mit den Säuren bildet es, mit Ausnahme der Salpetersäure, schön krystallisirbare Salze, die sich sämmtlich in Weingeist und Aether lösen.

Das *schwefelsaure Salz* bildet ausgezeichnet schöne, luftbeständige, säulenförmige Krystalle, die keinen starken Geruch besitzen und heftig zum Niesen reizen. Es ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Das *Chlorür* ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von durchdringendem Geruche. Es ist flüchtig und löst sich

in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether. Sein spec. Gewicht = 1,320.

Das *Bromür* hat ein spec. Gewicht von 1,630 und ähnelt dem Bromür und Jodür.

Das *Jodür*, $(C_4 H_5)_3 Sn_2 J$ wird durch Behandeln des Oxydes des $^2/_3$ Stannäthyl mit wässriger Jodwasserstoffsäure erhalten; man setzt Aether hinzu und schüttelt das Gemenge. Die Jodverbindung löst sich in Aether und bleibt nach dessen Verdunsten als dünnflüssige, wasserhelle, das Licht stark brechende Flüssigkeit zurück, welche einen durchdringenden Geruch nach Senföl besitzt, der die Augen stark angreift und heftig zum Niesen reizt. Obgleich diese Verbindung erst bei 180—200° siedet, so verflüchtigt sie sich doch nach längerer Zeit vollständig auf dem Wasserbade. Mit Alkohol und Aether mischt sie sich in allen Verhältnissen. Wasser löst sie nur in geringer Menge, sie löst sich aber leicht in wasserhaltigem Weingeist. Ihr spec. Gewicht = 1,850. Bei der Analyse gab sie folgende Zahlen:

	Löwig.			*Theorie.*
Kohlenstoff	21,96	22,06	21,83	21,68
Wasserstoff	4,58	4,68	4,71	4,26
Jod	37,93	37,93	37,55	38,22.

Das *salpetersaure Salz* kann nur schwierig krystallisirt erhalten werden.

§ 869. Verbindungen des $^4/_5$ Stannäthyl (Aethstannäthyl nach Löwig). Wie oben angegeben worden ist, findet sich das Metall dieses Radikales mit $^2/_3$ Stannäthyl (Methstannäthyl) in der Flüssigkeit, die durch Wasser aus der weingeistigen Lösung der Stannäthyle (Seite 436) gefällt worden ist.

Das *Oxydhydrat* krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in warzenförmigen Drusen. Es ist eine starke Base, welche Ammoniak und die Metalloxyde aus ihren Lösungen abscheidet. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich aber in Alkohol und Aether. Aus der Luft zieht es rasch Kohlensäure an.

Mit Säuren giebt es krystallisirbare Salze; jedoch scheint es in seinen basischen Eigenschaften dem $^2/_3$ Stannäthyl nachzustehen.

Das *schwefelsaure Salz* krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in kleinen Krystallnadeln, welche an der Luft schnell ihre

Durchsichtigkeit verlieren. Es ist kaum löslich in Wasser und löst sich schwerer in Alkohol als das schwefelsaure $^2/_3$ Stannäthyloxyd.

Das *Jodür*, $(C_4 H_5)_2 Sn_4 J$ ist eine farblose, dickölige Flüssigkeit von 1,724 spec. Gewicht. Es gab bei der Analyse:

	Löwig.		*Theorie.*
Kohlenstoff	23,75	22,92	23,62
Wasserstoff	5,08	5,21	4,90
Jod	25,62	26,43	25,02.

Das *Chlorür* und das *Bromür* ähneln dem Jodür.

Die Haloidsalze haben denselben Geruch wie die entsprechenden $^2/_3$ Stannäthylverbindungen.

Quecksilberäthyl.

Syn.: Mercuräthyl, Hydrargyräthyl.

§ 869a. Strecker und Dünhaupt [1]) haben folgende Verbindungen des noch nicht isolirten Metalles *Quecksilberäthyl* $C_4 H_5 Hg_2$ dargestellt:

Quecksilberäthyloxydhydrat	$C_4 H_5 Hg_2 O, HO$,
Quecksilberäthylchlorür	$C_4 H_5 Hg_2 Cl$,
Quecksilberäthylbromür	$C_4 H_5 Hg_2 Br$,
Quecksilberäthyljodür	$C_4 H_5 Hg_2 J$,
Quecksilberäthylsulfuret	$C_4 H_5 Hg_2 S$,
Salpetersaures Quecksilberäthyloxyd	$C_4 H_5 Hg_2 O, NO_5$,
Schwefelsaures Quecksilberäthyloxyd	$2 (C_4 H_5 Hg_2 O), S_2 O_6$.

Wenn man nach Frankland Aethyljodür mit Quecksilber den Sonnenstrahlen aussetzt, so erhält man kein Quecksilberjodür, obgleich sich unter diesen Bedingungen die entsprechende Methyl- und Amylverbindung bildet.

§ 869 b. *Quecksilberäthyloxydhydrat*, $C_4 H_5 Hg_2 O$, HO. Man erhält diese Verbindung, indem man Quecksilberäthylchlorür in siedendem Weingeist löst und diese Lösung mit frisch gefälltem Silberoxydhydrat schüttelt; das Quecksilberäthyloxydhydrat bleibt im

1) Strecker (1854), Compt. rend. XXXIX. p. 57; Journ. für prakt. Chem. LXII. p. 444; Dünhaupt, ibid. LXI. p. 423; Pharm. Centralbl. 1854 p. 465; Frankland, Annal. der Chemie und Pharm. LXXVI. p. 221; LXXXV. p. 364; Journ. für prakt. Chem. LIX. p. 216; Pharm. Centralbl. 1853.

Weingeist gelöst und wird durch Filtriren vom ausgeschiedenen Chlorsilber getrennt. Der Weingeist wird fast vollständig abdestillirt und die in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit über Schwefelsäure unter die Glocke einer Luftpumpe gebracht. Nach einigen Tagen bleibt das reine Quecksilberäthyloxydhydrat als ölige, fast farblose Flüssigkeit zurück. Es hat ganz das Aussehen eines fetten Oeles und besitzt keinen besonders auffallenden Geruch. Es ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, fühlt sich zwischen den Fingern schlüpfrig wie Kalihydrat an und besitzt einen ungemein ätzenden Geschmack. Einige Zeit mit der Haut in Berührung gelassen, bewirkt es heftiges Brennen und Blasenbildung.

Es scheidet das Ammoniak aus seinen Verbindungen aus, nicht aber Kali und Talkerde. Bringt man es mit metallischem Zink zusammen, so wird dieses amalgamirt, und in der Flüssigkeit befindet sich jetzt Zinkäthyl.

Das *salpetersaure Salz*, $C_4H_5Hg_2O, NO_5$. Man erhält diese Verbindung direct durch Sättigen der Basis mit Salpetersäure oder durch Zersetzung der Jodquecksilberäthyloxydverbindung mittelst salpetersauren Silberoxydes. Nach dem Verdampfen der Lösung auf dem Wasserbade bleibt das Salz als eine ölige Flüssigkeit zurück, welche nach dem Erkalten vollkommen erstarrt und jetzt ein talgähnliches Aussehen hat. Sie ist in Wasser und Weingeist leicht löslich und krystallisirt beim Verdunsten der Flüssigkeit in farblosen Prismen; beim Erhitzen brennt sie unter schwachem Verpuffen ab.

Das *schwefelsaure Salz*, $(C_4H_5Hg_2O)_2, S_2O_6$, durch Zersetzen des Quecksilberäthylchlorürs durch schwefelsaures Silberoxyd erhalten, krystallisirt beim Verdunsten der vom Chlorsilber abfiltrirten Lösung in silberglänzenden Blättchen.

Quecksilberäthylchlorür, $C_4H_5Hg_2Cl$. Diese Verbindung bildet sich neben Wismuthäthylchlorür bei der Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Wismuthäthyl (vergl. Seite 431); sie entsteht aber auch nach Strecker, wenn man das salpetersaure Quecksilberäthyloxyd mittelst Kochsalz fällt. Sie erscheint in prachtvollen, silberglänzenden Blättchen, die beim Pressen vollkommen Metallglanz annehmen, sich in kaltem Weingeist nur schwierig, reichlich dagegen in siedendem lösen, in Wasser aber fast unlöslich sind. Schon bei ungefähr 40° sublimirt sie in schönen, dünnen Blättchen, ohne vorher zu schmelzen; sie verflüchtigt sich bereits beim blossen Liegen an der

Luft; auf dem Wasserbade erwärmt, schmilzt sie zu einer klaren, öligen Flüssigkeit und verdampft, ohne eine Spur Rückstand zu hinterlassen. Auf Platinblech erhitzt, verbrennt sie mit schwacher Flamme unter Verbreitung eines eigenthümlichen, unangenehmen Geruchs.

Quecksilberäthylbromür, $C_4 H_5 Hg_2 Br$. Man erhält diese Verbindung, indem man zu einer weingeistigen Lösung von Wismuthäthyl Quecksilberbromid setzt und übrigens auf dieselbe Weise verfährt, wie Seite 431 angegeben worden ist. Man erhält sie ferner durch Sättigen von Quecksilberäthyloxydhydrat mit Bromwasserstoffsäure, oder indem man zu der weingeistigen Lösung von Quecksilberäthyloxydhydrat so lange eine weingeistige Bromlösung setzt, als deren Farbe noch verschwindet; im letzteren Falle bildet sich zugleich bromsaures Quecksilberäthyloxyd. Das Bromür kommt in allen seinen Eigenschaften mit dem Chlorür überein.

Quecksilberäthyljodür, $C_4 H_5 Hg_2 J$. Diese Verbindung bildet sich nach Strecker, wenn man ein Gemisch von Aethyljodür und Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur unter Einwirkung des diffusen Lichtes erhält. Es bilden sich nach einiger Zeit Krystalle, die sich vermehren, bis die ganze Flüssigkeit erstarrt. Nach Dünhaupt bildet sich diese Verbindung auch, wenn man die weingeistige Lösung des Quecksilberäthyloxydhydrates so lange mit einer weingeistigen Jodlösung vermischt, bis die Farbe des letzteren nicht mehr verschwindet. Wendet man die Lösung warm und verdünnt an, so scheidet sich während des Erkaltens das Jodür in schönen weissen, stark glänzenden Blättchen aus. Sie sublimiren schon bei 100°, schmelzen aber erst bei höherer Temperatur. Sie sind unlöslich in Wasser, löslich aber in Ammoniak und Kalilauge; aus letzterer kann man sie unverändert wieder krystallisirt erhalten.

Quecksilberäthylsulfuret, $C_4 H_5 Hg_2 S$ entsteht als pulvriger, gelblichweisser Niederschlag, wenn man zu einer weingeistigen Lösung von Quecksilberäthylchlorür Schwefelammonium setzt. Diese Verbindung löst sich in Weingeist, überschüssigem Schwefelammonium und Aether; nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung erhält man sie krystallisirt.

Bleiäthyl.

Syn.: Plumbäthyl, Methplumbäthyl.

§ 870. Bleiäthyl. Wenn man nach Löwig[1]) Aethyljodür auf eine Legirung aus 1 Th. Natrium und 1 Th. Blei bestehend einwirken lässt, so findet bald energische Einwirkung statt. Behandelt man das Product mit Aether, so erhält man eine Lösung, welche nach dem Verdunsten ein Gemenge mehrerer Bleiäthyle hinterlässt, deren Trennung wegen zu grosser Uebereinstimmung ihrer Eigenschaften sich nicht ausführen lässt. Das Gemenge dieser Radikale ist vollkommen farblos, ziemlich dünnflüssig, flüchtig, von keinem stark hervortretenden Geruche, in Wasser ganz unlöslich, aber leicht löslich in Weingeist und Aether. Es raucht nicht an der Luft, aber angezündet verbrennt es unter Entwickelung eines starken Rauches von Bleioxyd; es entzündet sich beim Uebergiessen mit concentrirter Salpetersäure und explodirt mit grosser Heftigkeit beim Zusammenbringen mit Jod und mit Brom.

Lässt man die weingeistige oder ätherische Lösung an der Luft verdunsten, so scheidet sich ein weisses, in Wasser, Weingeist und Aether unlösliches, amorphes Pulver aus, welches mit den Säuren krystallisirbare Salze bildet, während Bleiäthyloxyd in Lösung bleibt.

Bleiäthyloxydhydrat ist eine sehr starke Base. Wird zu der weingeistigen Lösung des Gemenges der Bleiäthyle so lange eine mit Weingeist versetzte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gesetzt, bis kein metallisches Silber mehr gefällt wird, so enthält die vom Silber abfiltrirte Flüssigkeit salpetersaures Bleiäthyloxydhydrat gelöst.

Um daraus das Oxyd zu erhalten, wird die Lösung zuerst mit einer weingeistigen Kalilösung und dann mit Aether geschüttelt; durch Zusatz einer gehörigen Quantität Wasser gewinnt man eine ätherische Lösung des Oxydes und durch Verdunsten des Aethers in einem Destillirapparate das reine Oxydhydrat in Gestalt einer dicköligen Flüssigkeit, welche nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse gesteht.

---

1) Löwig (1853), Journ. für prakt. Chem. LX. p. 304; Annal. der Chem. und Pharm. LXXXVIII. p. 318; Pharm. Centralblatt 1854 p 200, Liebig und Kopp's Jahresbericht 1853 p. 484.

Diese Substanz ist leicht löslich in Weingeist und Aether, auch vom Wasser wird sie in geringer Menge aufgenommen; sie ist flüchtig; hält man über dieselbe einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab, so bilden sich weisse Nebel.

Beim Erwärmen verdampft sie unter Verbreitung weisser, heftig zum Niesen reizender Dämpfe.

Die Lösungen reagiren stark alkalisch, sie besitzen einen unangenehmen, scharfen, ätzenden Geschmack und bewirken ein höchst unangenehmes Gefühl im Schlunde. Sie fühlen sich schlüpfrig an, wie Kalihydrat, und nehmen aus der Luft schnell Kohlensäure auf.

Bleiäthylchlorür, $Pb_2(C_4H_5)_3Cl$. Man erhält diese Verbindung, wenn man das schwefelsaure Salz in Weingeist, zu welchem etwas Salzsäure gesetzt wird, löst, hierauf mit Chlorbaryum fällt, das Ganze mit Aether schüttelt und dann so viel Wasser zusetzt, dass sich der Aether, welcher die Verbindung gelöst enthält, wieder ausscheidet. Bei dem freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung krystallisirt sie in ausgezeichnet schönen, langen, stark glänzenden Nadeln, welche sich leicht in Aether und Weingeist lösen und beim schwachen Erwärmen einen starken senfölähnlichen Geruch entwickeln. Erhitzt man die Verbindung in einer engen Glasröhre, so tritt schon bei niederer Temperatur eine schwache Verpuffung ein unter Bildung von Chlorblei und Abscheidung von metallischem Blei.

Sie gab bei der Analyse:

	Löwig.		Theorie.
Kohlenstoff	21,68	21,51	21,78
Wasserstoff	4,85	4,71	4,56
Chlor	10,54	10,58	10,73
Blei	62,66	62,74	62,93
			100,00.

Bleiäthylbromür, $Pb_2(C_4H_5)_3Br$, wie das Chlorür erhalten, krystallisirt in langen Nadeln.

Bleiäthyljodür ist nicht in reinem Zustande dargestellt worden.

Das *schwefelsaure Salz* $(Pb_2[C_4H_5]_3O)_2, S_2O_6$. Diese Verbindung wird rein erhalten, wenn man zu der weingeistigen Lösung des Oxydes tropfenweise verdünnte Schwefelsäure setzt, so dass die Base im Ueberschuss bleibt. Es entsteht sogleich ein blendend weisser krystallinischer Niederschlag, welcher einige Male mit Weingeist und dann mit Aether ausgewaschen wird. Das Salz ist in Was-

ser, absolutem Weingeist und in Aether fast unlöslich; es löst sich aber leicht in Weingeist, zu dem man einige Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure gesetzt hat. Aus der sauren Lösung krystallisirt das Salz in ziemlich grossen, glänzenden, harten oktaëdrischen Krystallen.

Es gab bei der Analyse:

	Löwig.		*Theorie.*
Kohlenstoff	20,30	20,33	20,90
Wasserstoff	4,48	4,60	4,30
Schwefelsäure	11,74	11,67	11,66
Blei	61,40	60,30	60,60.

Das *salpetersaure Salz*, $Pb_2 (C_4 H_5)_3 O$, NO_5 wird vermittelst salpetersauren Silberoxydes und einer weingeistigen Lösung des rohen Bleiäthyles dargestellt. Es erscheint als farblose, dicklige Flüssigkeit von butterartigem Geruche und scharf brennendem Geschmacke, welche nach einiger Zeit zu einer krystallinischen, fettig anzufühlenden Masse erstarrt. Diese Verbindung ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und zersetzt sich beim Erwärmen unter schwacher Verpuffung. Erwärmt man die weingeistige Lösung längere Zeit, so scheidet sich eine kleine Menge salpetersaures Bleioxyd aus.

Das *kohlensaure Salz*, $(Pb_2 [C_4 H_5]_3 O)_2$, $C_2 O_4$ wird in glänzenden, harten, kleinen Krystallen erhalten, wenn man die weingeistige Lösung des Oxydes langsam an der Luft verdunsten lässt. Es ist fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Es gab bei der Analyse:

	Löwig.		*Theorie.*
Kohlenstoff	23,93	23,40	24,00
Wasserstoff	4,74	5,00	4,62
Blei	63,87	63,74	64,00

Cadmiumäthyl.

§ 870 a. Cadmiumäthyl. Wenn man granulirtes Cadmium und Aethyljodür in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 120—150° erhitzt, und die Röhre langsam erkalten lässt, so zeigt sich diese mit gelblichweissen Krystallblättern vom Ansehen des Cadmiumjodürs erfüllt und die Flüssigkeit scheint verschwunden. Beim Erkalten des einen Endes der Röhre auf 0° condensirt sich darin eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, welche in der zugeschmolzenen Röhre

bei der Wärme der Hand kocht. Bei dem Oeffnen der Röhre entweicht ein mit leuchtender Flamme brennendes, von Jod und Cadmium freies Gas; der Rückstand in der Röhre zeigt beim Ausspülen mit wasserfreiem Weingeist nochmals lebhafte Gasentwickelung. Schüler, von dem dieser Versuch herrührt, glaubt, dass unter diesen Umständen das Cadmium aus dem Aethyljodür Aethyl abscheide [1]).

Andere Aethylverbindungen.

§ 870 b. Das kohlensaure, ameisensaure, oxalsaure Aethyloxyd, das Aethylcyanür, das essigsaure Aethyloxyd und alle übrigen mit organischen Säuren gebildete Aether sind bei den betreffenden Säuren angeführt und finden sich unter der Ueberschrift: *Aethylderivate der Kohlensäure, Ameisensäure etc.* beschrieben.

II. *Die Allylgruppe.*

§ 871. Diese Gruppe umfasst das Knoblauchöl, das Senföl und mehrere Derivate dieser Körper. Die daraus hervorgehenden Verbindungen zeigen einige Analogie mit gewissen Gliedern der Aethylgruppe oder einer homologen Gruppe: man kann in der That in den Allylverbindungen, ein Radikal *Allyl* C_6H_5 annehmen, welches eben so wie das Aethyl und Methyl 1 At. Wasserstoff ersetzt. Von diesem Standpunkte aus, lassen sich die Formeln der Allylverbindungen auf folgende Weise ausdrücken:

Allyloxyd $C_{12}H_{10}O_2 = \left.\begin{matrix} C_6H_5O \\ C_6H_5O \end{matrix}\right\}$,

Allylsulfuret (Knoblauchöl etc.) $C_{12}H_{10}S_2 = \left.\begin{matrix} C_6H_5S \\ C_6H_5S \end{matrix}\right\}$,

Allylsulfocarbaminsäure $C_8H_7NS_4 = \left.\begin{matrix} NH(C_6H_5)(CS)_2S \\ HS \end{matrix}\right\}$,

Cyansaures Diallylammoniumoxyd, Diallylwasserstoff, Sinapolin $C_{14}H_{12}N_2O_2 = \left.\begin{matrix} NH_2(C_6H_5)_2O \\ CyO \end{matrix}\right\}$,

---

1) Schüler (1853), Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXVII. p. 55; Journ. für prakt. Chem. LX. p. 251; Pharm. Centralbl. 1853 p. 925; Liebig und Kopp's Jahresber. 1853 p. 487.

Cyanallyl-Ammoniak oder Sinamin	$C_8 H_6 N_2$	$= N \begin{cases} C_6 H_5 \\ H \\ Cy, \end{cases}$
Allylsulfocyanür (Senföl)	$C_8 N_5 N S_2$	$= \left.\begin{matrix} C_6 H_5 S \\ CyS \end{matrix}\right\},$
Allylammoniumsulfocyanür oder Thiosinamin	$C_8 H_8 N_2 S_2$	$= \left.\begin{matrix} N H_3 (C_6 H_5) S \\ Cy S \end{matrix}\right\}.$
Myronsäure	?	

Die Beziehungen der Allylverbindungen zu den anderen Gruppen sind nur wenig bekannt, man weiss nur, dass das Allylsulfuret und das Allylsulfocyanür durch oxydirende Mittel in Propionsäure, Essigsäure, Ameisensäure und Oxalsäure übergeführt werden.

Allyloxyd.

Zusammensetzung: $C_{12} H_{10} O_2 = C_6 H_5 O, C_6 H_5 O.$

§ 872. Diese Verbindung[1]) scheint in kleiner Menge in dem rohen Knoblauchöl enthalten zu sein, denn wenn man eine weingeistige und concentrirte Lösung dieses Oeles mit einer sehr kleinen Menge einer concentrirten weingeistigen Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd mischt, so erhält man Krystalle von salpetersaurem Allyl-Silberoxyd, ohne dass sich dabei Schwefelsilber bildet.

Das Allyloxyd entsteht bei der Einwirkung von salpetersaurem Silberoxyd auf Allylsulfuret (Knoblauchöl), so wie bei der Einwirkung von ätzenden Alkalien auf Allylsulfocyanür (Senföl).

Man stellt es durch Auflösen der Krystalle von salpetersaurem Allyl-Silberoxyd in wässrigem Ammoniak dar; das Allyloxyd schwimmt dann auf der Oberfläche. Man reinigt es durch Rectification.

Es lässt sich ferner nach Wertheim darstellen, indem man Senföl mit Kalinatron in dem einen Schenkel einer knieförmig gebogenen und zugeschmolzenen Glasröhre längere Zeit im Oelbade auf 120°, zuerst 12 Stunden lang in der Richtung, dass das verdampfende Senföl wieder zurückfliesst, dann so erhitzt, dass der leere Schenkel

---

1) Wertheim (1844), Ann. der Chem. und Pharm. LI. p. 309; LV. p. 297.

etwas nach unten geneigt ist, und also das gebildete Allyloxyd in denselben überdestilliren kann. Der Rückstand enthält viel Sulfocyanür.

Das Allyloxyd ist ein wasserhelles Oel von eigenthümlichem Geruch, der von dem des Knoblauchöles gänzlich verschieden ist. Es oxydirt sich schnell an der Luft.

§ 873. Salpetersaures Allyl-Silberoxyd, $C_{12}H_{10}O_2$, $2\,NO_6Ag$. Diese Verbindung erzeugt sich sogleich im krystallisirten Zustande, wenn man eine weingeistige Lösung von salpetersaurem Silberoxyd auf Allyloxyd giesst.

Zu ihrer Darstellung mischt man rectificirtes Knoblauchöl mit überschüssiger weingeistiger und concentrirter Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, und lässt das Gemisch an einem dunklen Orte stehen. Nach und nach setzt sich Schwefelsilber ab, während zugleich Salpetersäure frei wird:

$$\underbrace{C_{12}H_{10}S_2}_{\text{Knoblauchöl.}} + 4\,NO_6Ag + 2\,HO = \underbrace{C_{12}H_{10}O_2}_{\text{Allyloxyd.}},\ 2\,NO_6Ag$$
$$+ 2\,NO_6Ag + 2\,Ag.S.$$

Nachdem das Gemisch 24 Stunden lang stehen geblieben war, wird es bis zum Sieden erhitzt und noch siedend auf ein Filter gebracht, um das Schwefelsilber abzuscheiden. Man erhält nach dem Erkalten farblose, stark glänzende, strahlenförmige Krystalle, die man mit Alkohol und darauf mit etwas Wasser wäscht.

Diese Krystalle sind leicht löslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter löslich in siedendem Alkohol und Aether. Am Lichte und bei 100° werden sie schnell schwarz, ohne sich weiter zu verändern. Bei stärkerem Erhitzen, verpuffen sie etwas und hinterlassen metallisches Silber.

Durch rauchende Salpetersäure werden sie schnell zersetzt. Salzsäure scheidet daraus alles Silber als Chlorsilber ab, während sich zugleich ein eigenthümlicher Geruch entwickelt.

Schwefelwasserstoff erzeugt in der Lösung dieser Krystalle einen Niederschlag von Schwefelsilber.

Wässriges Ammoniak löst die Krystalle leicht auf und scheidet einige ölige Tropfen von Allyloxyd ab.

Bei der Analyse dieser Krystalle wurden folgende Zahlen erhalten:

	Wertheim.		*Theorie.*
Kohlenstoff	16,22	16,17	16,44
Wasserstoff	2,26	2,29	2,28
Silber	49,21	49,61	49,32
Stickstoff	6,35	„	6,39
Sauerstoff	„	„	25,37
			100,00.

Allylsulfuret.

Syn.: Schwefelallyl, Knoblauchöl.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}S_2 = C_6H_5S, C_6H_5S$.

§ 874. Das Schwefelallyl [1]) findet sich in dem ätherischen Oele, das man durch Destillation der Blätter und Samen mehrerer Cruciferen und Asphodeleen mit Wasser erhält. Es ist namentlich in dem Oele der Knoblauchzwiebeln (*Allium sativum*), den Blättern der *Alliaria officinalis* und des Krautes und der Samen von *Thlapsi arvense* enthalten. Das ätherische Oel der beiden letztgenannten Pflanzen ist ein Gemenge von Schwefelallyl und Schwefelcyanallyl (Senföl). Ein ähnliches Gemenge erhält man aus dem Kraut und Samen von *Iberis amara*, und in kleiner Menge auch aus den Samen von *Capsella Bursa Pastoris*, *Raphanis raphanistrum* und *Sisymbrium Nasturtium* [2]).

Man erhält das Knoblauchöl auf künstlichem Wege, wenn man Senföl (Schwefelcyanallyl) in einer verschlossenen Röhre mit Einfach-Schwefelkalium behandelt. Diese Umwandelung geht leicht vor sich und gelingt bei einer Temperatur, die 100° nicht übersteigt (Wertheim).

Das Schwefelallyl bildet sich auch beim gelinden Erhitzen von Senföl mit Kalium [3]), sowie vielleicht auch beim Zersetzen des äthyltrisulfokohlensauren Kalis in der Hitze (vergl. § 109, Bd. I., Seite 209) [4]).

---

1) Wertheim, a. a. O.

2) Pless, Ann. der Chem. u. Pharm. LVIII. p. 36.

3) Siehe § 882.

4) Chancel (1851), Journ. für prakt. Chem. LIII. p. 176; Pharm. Centralbl. 1851 p. 520.

Zur Darstellung des Allylsulfuretes trocknet man rectificirtes Knoblauchöl über Chlorcalcium, bringt es mit einigen Stückchen Kalium zusammen und destillirt, sobald sich kein Gas mehr entwickelt. 3 Th. rectificirtes Oel geben ungefähr 2 Th. reines Schwefelallyl.

Das rectificirte Knoblauchöl scheint Allylsulfuret mit Allyloxyd und überschüssigem Schwefel zu enthalten; denn auf beide letztere Körper allein erstreckt sich die Wirkung des Kaliums.

Das Schwefelallyl ist eine farblose Flüssigkeit, leichter als Wasser, stark lichtbrechend und lässt sich unverändert destilliren; ihr Geruch ist minder unangenehm als der des rohen Knoblauchöles; sie ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Rauchende Salpetersäure greift das Schwefelallyl energisch an unter Bildung von Oxalsäure; wird die Lösung sehr verdünnt, so scheiden sich gelbliche Flocken ab. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte unter Purpurfärbung auf. Das Gemenge entfärbt sich in der Kälte und auf Zusatz von Wasser.

Es wird weder von verdünnten Säuren, noch von verdünnten Alkalien angegriffen. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in Ameisensäure und Oxalsäure.

Durch Kalium wird es nicht angegriffen.

Es fällt mehrere Metalllösungen.

Wenn man eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit Allylsulfuret mengt, so bildet sich nach einiger Zeit ein Niederschlag von Schwefelsilber, während zugleich Krystalle von salpetersaurem Allyl-Silberoxyd sich bilden und die Flüssigkeit sehr sauer wird.

§ 875. Schwefelallylverbindungen. Schwefelallyl fällt weder essigsaures Bleioxyd, noch salpetersaures Bleioxyd, essigsaures Kupferoxyd; eine Lösung von arseniger Säure oder Arseniksäure in Ammoniumsulfhydrat wird ebenfalls durch Schwefelallyl nicht gefällt.

Wohl aber fällt es Silbersalze, Quecksilber-, Gold-, Platin- und Palladiumsalze.

Der *Silberniederschlag*. Wenn man eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Ammoniak mit überschüssigem Schwefelallyl mischt, so entsteht Schwefelsilber, Allyloxyd und salpetersaures Ammoniak. Diese Reaction findet aber nicht sogleich statt: der

Niederschlag ist anfänglich weiss oder blassgelb und enthält wahrscheinlich $C_{12}H_{10}S_2$, Ag S. Wenn man ihn sogleich mit Alkohol wäscht, darauf zwischen Fliesspapier trocknet und endlich der Destillation unterwirft, so geht Schwefelallyl über und als Rückstand bleibt Schwefelsilber. Wenn man aber den Niederschlag eine halbe Stunde lang in der Flüssigkeit lässt, so bräunt er sich immer mehr und mehr, und verwandelt sich endlich ganz in schwarzes Schwefelsilber.

Der *Quecksilberniederschlag*. Wenn man weingeistige Lösungen von Knoblauchöl und Quecksilberchlorid mischt, so bildet sich ein reichlicher, weisser Niederschlag, dessen Menge beim Stehenlassen noch zunimmt, besonders wenn man das Gemenge mit Wasser verdünnt.

Dieser Niederschlag ist ein Gemenge zweier Verbindungen, von denen die eine mit siedendem Alkohol ausgezogen werden kann. Wenn man den alkoholischen Auszug ruhig stehen lässt, so setzt sich ein weisses Pulver ab, welches 2 $C_{12}H_{10}S_2$, 2 Hg S, 6 Hg Cl enthält. Dieses Pulver gab bei der Analyse:

	Wertheim.	*Theorie.*
Kohlenstoff	10,91	11,31
Wasserstoff	1,61	1,57
Quecksilber	63,67	62,87
Chlor	16,41	16,70.

Vorstehende Verbindung wird im Sonnenlichte etwas geschwärzt. Beim Erhitzen entwickeln sich Dämpfe und es sublimirt metallisches Quecksilber und Quecksilberchlorür.

Durch concentrirte Kalilauge wird es unter Freiwerden von Quecksilberoxyd hellgelb gefärbt; setzt man sodann verdünnte Salpetersäure hinzu, so löst sich das Quecksilberoxyd auf und hinterlässt einen weissen Körper, der wahrscheinlich 2 $C_{12}H_{10}S_2$, 2 Hg S ist.

Dieselbe Quecksilberverbindung (nach dem Ausziehen mit Alkohol) giebt neben anderen Producten auch Senföl, wenn man dieselbe mit Schwefelcyankalium destillirt.

Der in Weingeist unlösliche Theil des Niederschlages enthält Kohlenstoff und Wasserstoff in denselben Verhältnissen der Atome wie die vorstehende Verbindung, sie enthält aber mehr Quecksilber.

Der *Goldniederschlag*. Schwefelallyl giebt mit Goldchlorid

einen schöngelben Niederschlag, der sich allmälig zusammenballt und sich mit einem Häutchen von metallischem Gold bedeckt.

Der *Platinniederschlag*. Platinchlorid wird durch Knoblauchöl gefällt. Die Farbe des Niederschlages ist schön gelb, wenn man weingeistige Lösungen anwendet; ist der Alkohol stark, so bildet sich der Niederschlag nur allmälig, auf Zusatz von Wasser entsteht er aber sofort. Wenn man zu viel Wasser auf einmal zusetzt, so ist der Niederschlag braun, harzähnlich und schwer zu reinigen. Er ist fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Er wird weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Kali angegriffen.

Wertheim drückt ihre Zusammensetzung durch die Formel $3\,(C_6H_5S,\ PtS_2) + C_6H_5Cl,\ PtCl_2$ aus, welcher die Wahrscheinlichkeit fehlt:

	Wertheim.	*Theorie.*
Kohlenstoff	17,85	17,77
Wasserstoff	2,87	2,47
Platin	48,53	48,88
Schwefel	18,29	17,77
Chlor	13,22	13,11

Bei Anwendung von sehr starkem Alkohol erhält man goldgelbe Blättchen, die aber auf Zusatz von Wasser sogleich wieder verschwinden.

In Ammoniumsulfhydrat vertheilt, nimmt der Niederschlag Kermesfarbe an und enthält dann $C_{12}H_{10}S_2,\ 2\,PtS_2$. Beim Erhitzen bis auf 100° entwickelt dieses Product Knoblauchgeruch.

Der *Palladiumniederschlag*. Wenn man nach und nach rectificirtes Knoblauchöl zu einer überschüssigen Lösung von salpetersaurem Palladium setzt, so entsteht ein brauner Niederschlag, welcher $2\,C_{12}H_{10}S_2,\ 6\,PdS$ zu enthalten scheint.

Das Palladiumchlorür giebt einen gelben Niederschlag, welcher wahrscheinlich vorstehende Verbindung mit Palladiumchlorür verbunden enthält.

§ 876. Oele, welche Allylsulfuret oder ähnliche schwefelhaltige Verbindungen enthalten. Es ist oben gesagt worden (§ 874), dass mehrere Pflanzen bei der Destillation mit Wasser, schwefelhaltige Oele geben, welche Schwefelallyl und zuweilen ein Gemenge dieses Sulfuretes mit Sulfocyanür (Senföl) ent-

halten. Beide Verbindungen präexistiren nicht immer in den betreffenden Pflanzen, und es ist nothwendig, dieselben, namentlich die Samen, vor der Destillation in Wasser einzuweichen. Die zerquetschten Samen von *Thlapsi arvense* zeigen keinen Geruch, was die Abwesenheit von ätherischem Oele andeutet; sie geben kein Oel, wenn man sie vor der Destillation mit Wasser, bis auf 100° erhitzt oder mit Alkohol behandelt.

Um das Allylsulfuret und Allylsulfocyanür in den erwähnten ätherischen Oelen nachzuweisen, verfährt man nach Pless auf folgende Weise: Man sättigt die Oele zuvörderst mit Ammoniakgas und destillirt das Product mit Wasser; ist Allylsulfocyanür vorhanden, so krystallisirt Thiosinamin (§ 885) in dem Rückstand. Man sättigt darauf das Ammoniak des Destillates mit Schwefelsäure und destillirt von Neuem; es geht Allylsulfuret über, das man in Alkohol löst und durch Platinchlorid fällt; das Gewicht des Platinniederschlages giebt die Menge des Schwefelallyls.

α) *Knoblauchöl.* Wenn man Knoblauchzwiebeln mit Wasser destillirt, so geht ein schweres, braunes, stinkendes Oel über. 50 Kilogramm Knoblauch geben 100—120 Gr. rohes Oel. Dieses Oel zersetzt sich schon bei 140°, wenn man es nochmals destillirt; es färbt sich dunkler, entwickelt höchst unangenehm riechende Dämpfe und hinterlässt eine braune, klebrige Substanz.

Wenn man rohes Knoblauchöl aus dem Kochsalzbade rectificirt, so gehen $^2/_3$ als gelbliches, auf dem Wasser schwimmendes Oel über. Durch Behandeln dieses Oeles mit Kalium erhält man das Allylsulfuret rein; dieses Metall nimmt Schwefel auf und entwickelt eine kleine Menge eines entzündlichen Gases.

Das rectificirte Knoblauchöl giebt mit Metalllösungen dieselben Reactionen, wie das Allylsulfuret, und wahrscheinlich muss man der Gegenwart verschiedener Mengen von Allylsulfuret in dem Knoblauchöl die verschiedenen Resultate bei der Analyse des nicht mit Kalium behandelten Knoblauchöles zuschreiben.

Die Resultate der Analyse von drei Proben von einfach rectificirtem und über Chlorcalcium getrocknetem Oele sind:

Kohlenstoff	55,39	59,06	60,57
Wasserstoff	7,70	8,19	8,40.

Das rohe Knoblauchöl scheint überschüssigen Schwefel zu enthalten, der sich bei der Rectification zum grössten Theile ausscheidet.

β) Kressenöl. Wenn man die Samen und das Kraut von *Lepidium ruderale*, *L. sativum* und *L. campestre* nach dem Zerquetschen in Wasser einweicht und sodann destillirt, so erhält man ein gelbliches, scharfes Oel, das schwerer als Wasser ist und nach Lauch riecht. Es lässt sich nicht nochmals unverändert destilliren. Es enthält Schwefel; es fällt Quecksilberchlorid weiss, Platinchlorid (in weingeistiger Lösung) gelb, salpetersaures Silberoxyd bald weiss, bald schwarz. Kali und Ammoniak sind ohne Einwirkung.

γ) Rettigöl. Mit Wasser destillirt, geben die Wurzeln und Samen von *Raphanus sativus* eine milchige Flüssigkeit, aus der man durch Rectification eine kleine Menge eines Oeles gewinnen kann. Dieses Oel ist farblos und schwerer als Wasser, und enthält Schwefel. Es fällt Quecksilberchlorid weiss, Platinchlorid gelb. Es ist ziemlich löslich in Wasser (Pless).

Dasselbe Oel erhält man, wenn man die Samen von *Brassica napus*, *Cochlearia draba* und *Cheiranthus annuus* mit Wasser destillirt.

δ) Asafötidaöl. Die Asa fötida verdankt ihren Geruch einem flüchtigen Oele, das daraus durch Destillation abgeschieden werden kann: man erhält aus dem Kilogramm ungefähr 30 Gr. Oel.

Dieses Oel ist neutral und entwickelt beim ruhigen Stehen viel Schwefelwasserstoff; es beginnt bei 135 oder 140° zu sieden und enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel. Hlasiwetz [1] fand wegen der fortgesetzten Schwefelwasserstoffentwickelung bei der Analyse keine constanten Resultate. Dieser Chemiker erhielt folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	67,13	64,24	65,46	69,27
Wasserstoff	10,48	9,55	9,09	10,42
Schwefel	22,37	26,37	25,43	20,17
	99,98	100,16	99,98	99,86.

I. war in der Kupferblase destillirt und rectificirt, sogleich nach der Bereitung; II. war in der Kupferblase destillirt, von anderer Bereitung, nach einigem Stehen; III. war im Glaskolben destillirt; gleich nach der Bereitung; IV. war im Glaskolben destillirtes Oel,

1) Hlasiwetz (1849), Annal. der Chem. und Pharm. LXXI. p. 23; Pharm. Centralblatt 1850 p. 4; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1849 p. 437.

ohne Kochen der Flüssigkeit für sich abgedunstet bei 120—130°. Obgleich diese Resultate nicht übereinstimmen, so bemerkt man doch folgende Beziehungen:

I.	II.	III.	IV.
$\left.\begin{matrix} C_{12}H_{11}S_2 \\ C_{12}H_{11}S \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} 3\ C_{12}H_{11}S_2 \\ C_{12}H_{11}S \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} 5\ C_{12}H_{11}S_2 \\ 2\ C_{12}H_{11}S \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} C_{12}H_{11}S_2 \\ 2\ C_{12}H_{11}S \end{matrix}\right\}$

Hlasiwetz schloss aus diesen Resultaten, dass das Asafötidaöl ein veränderliches Gemenge der höheren und der niederen Schwefelungsstufe des nämlicheu Radikales sei.

Wenn man das Asafötidaöl mit Silberoxyd mischt, so schwärzt es sich unter Bildung von Schwefelsilber; in der Wärme bildet sich Wasser. Das rectificirte Product entwickelte noch immer Schwefelwasserstoff und enthielt:

Kohlenstoff	65,64	65,57
Wasserstoff	10,00	10,29
Schwefel	24,81	24,81
	100,45	100,67.

Die weingeistige Lösung des Oels giebt mit Platinchlorid gelbe und braune Niederschläge, deren Zusammensetzung je nach der Concentration der Flüssigkeiten und der Dauer der Reaction variirt. In diesen Niederschlägen ist übrigens der Kohlenstoff und Wasserstoff in denselben Atomenverhältnissen $C_{12}H_{11}$ wie in dem Oele enthalten.

Wenn man Asafötidaöl mit einem concentrirten Gemenge von Kali und frisch gefälltem Bleioxydhydrat mischt, so nimmt es einen Lavendel- oder Rosmaringeruch an; nach dieser Behandlung gab es bei der Analyse:

	I.		II.	
Kohlenstoff	59,82	60,46	60,51	61,07
Wasserstoff	9,42	9,44	9,47	9,57
Schwefel	29,85	29,85	,,	,,

Hlasiwetz deducirt aus diesen Zahlen die Formel $C_{48}H_{14}O_9$, die nicht wohl angenommen werden kann. Ein ähnliches Oel von derselben Zusammensetzung erhält man, wenn man schwefligsaures Gas in das rohe Oel leitet.

Ueber Natronkalk rectificirt, entwickelt vorstehendes Oel etwas Schwefelwasserstoff und enthielt sodann 60,74 Kohlenstoff, 10,33

Wasserstoff und 29,77 Schwefel. Es bildet sich bei dieser Operation auch eine gewisse Menge von valeriansaurem und propionsaurem Salz.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf das rohe Oel ist äusserst energisch: es bilden sich, neben anderen Producten Essigsäure, Propionsäure und Oxalsäure.

Wenn man weingeistige und concentrirte Lösungen von Asafötidaöl und Quecksilberchlorid mit einander mengt, so erhält man einen weissen Niederschlag, der nach und nach grau wird. Die Flüssigkeit nimmt zugleich einen Knoblauchsgeruch an und reagirt sehr sauer. Der mit starkem Alkohol gekochte Niederschlag giebt eine Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten mikroskopische Krystalle absetzen, welche bei der Analyse gaben:

Kohlenstoff	14,03	14,10	,,
Wasserstoff	2,39	2,54	,,
Chlor	10,93	,,	,,
Quecksilber	61,19	62,34	61,08
Schwefel (aus der Differenz)	11,46	,,	,,

Hlasiwetz deducirt daraus die Formel 2 C_{12} H_{10} S_2, 3 Hg S, 3 Hg Cl. Diese Verbindung würde demnach der ähnlich sein, welche das Allylsulfuret (§ 878) giebt; man erhält aber diese Verbindung nur in sehr kleiner Menge, da der grösste Theil des Niederschlages in Gestalt einer unlöslichen, weissen und grauen Substanz zurückbleibt.

Kali färbt die vorstehenden Krystalle gelb, während die in Alkohol unlösliche Substanz geschwärzt wird.

Das rohe Asafötidaöl, sowie die Platinverbindungen, geben selbst bei der Destillation mit Schwefelcyankalium kein Senföl, während dieses Oel sogleich entsteht, wenn man die eine oder die andere der Quecksilberverbindungen mit Schwefelcyankalium destillirt. Diese Reaction verscheucht jeden Zweifel über die nahe Beziehung zwischen den Allylverbindungen und dem schwefelhaltigen Principe des Asafötidaöles. Es bedarf aber neuer und gründlicher Untersuchungen, um diese Beziehung klar zu machen.

Allylsulfocarbaminsäure.

Syn.: Sulfosinapinsäure.

Zusammensetzung: $C_8 H_7 N S_4$.

§ 877. Diese Säure[1]) ist Sulfocarbaminsäure (Bd. I. § 122, Seite 229), in welcher 1 At. Wasserstoff durch sein Aequivalent Allyl $C_6 H_5$ ersetzt worden ist. Sie bildet sich bei der Einwirkung von weingeistiger Kalilösung auf Allylsulfocyanür (Senföl).

Um diese Säure darzustellen, bringt man in eine Lösung von Kali in absolutem Alkohol tropfenweise Allylsulfocyanür, wobei zu starke Erhitzung des Gemisches zu vermeiden ist; man giesst die braunrothe Flüssigkeit ab, welche über dem abgeschiedenen kohlensauren Kali schwimmt, verdünnt mit Wasser, filtrirt durch befeuchtetes Papier, um das schwere Oel abzuscheiden (von welchem später die Rede sein wird) und dampft die filtrirte Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz ab; beim ruhigen Stehen scheiden sich daraus glänzende Krystalle von allylsulfocarbaminsaurem Kali ab. (Wenn man die Flüssigkeit zu weit abgedampft hat, so scheidet sich ein braunes, dickes Oel aus, welches in Wasser gelöst ein gelbes Pulver giebt.)

Man kann auch die durch Abgiessen von kohlensaurem Kali erhaltene Flüssigkeit, ohne sie vorher mit Wasser zu verdünnen, in das Vacuum bringen; sie erstarrt in diesem Falle zu einer strahligen Masse, die man vermittelst Aether von dem anhängenden Oele befreit und sodann in absolutem Alkohol löst. Man filtrirt darauf die Lösung, um das kohlensaure Kali abzuscheiden. Die filtrirte Flüssigkeit enthält allylsulfocarbaminsaures Kali und freies Kali. Das allylsulfocarbaminsaure Kali lässt sich nicht leicht vollkommen rein erhalten.

Das *allylsulfocarbaminsaure Kali* entwickelt in der Wärme Senföl unter Zurücklassung einer leberfarbenen Masse; in Berührung mit Schwefelsäure entwickelt es Schwefelwasserstoff, aber kein Senföl.

---

1) Will (1844), Ann. der Chem. und Pharm. LII. p. 30.

Wenn man zu diesem Salze mit etwas Wasser verdünnte Essigsäure setzt, so trübt sich die Flüssigkeit durch Abscheidung von Schwefel. Die filtrirte Flüssigkeit ist selbst beim Erwärmen ohne Geruch; mit essigsaurem Bleioxyd giebt sie einen citronengelben Niederschlag, der nach und nach roth und endlich schwarz wird, wobei sich allmälig ein Geruch nach Senföl entwickelt; mit Kupfersalzen giebt sie einen anfangs grünen, dann braunen und schwarzen Niederschlag; der mit Silbersalzen entstehende Niederschlag wird endlich noch schneller geschwärzt, unter Entwickelung von Senföl. Diese Niederschläge werden auch zersetzt, wenn man sie auf ein Filter bringt und mit kaltem Wasser wäscht.

Das *allylsulfocarbaminsaure Bleioxyd*, $C_8H_6PbNS_4$ lässt sich unverändert erhalten, wenn man die wässrige Flüssigkeit, die sich vermittelst eines Filters von der öligen Substanz, welche sich bei der Darstellung des allylsulfocarbaminsauren Kalis bildet, getrennt hat, mit dem 200fachen Volumen Wasser verdünnt, sodann mit Essigsäure sättigt, durch welche die Flüssigkeit jetzt nicht mehr getrübt wird, und endlich mit essigsaurem Bleioxyd fällt; der anfänglich fein zertheilte Niederschlag vereinigt sich beim Schütteln zu citronengelben, käsigen Flocken. Man bringt den Niederschlag auf ein Filter, wäscht ihn mit kaltem Wasser, presst ihn zwischen Fliesspapier und trocknet ihn im leeren Raum. Es ist aber schwierig, das Salz selbst nach diesem Verfahren rein zu erhalten, da es sich stets unter Bildung von etwas Schwefelblei und Senföl färbt.

Bei 100° zersetzt es sich vollständig und giebt farblose Tropfen von Senföl, während als Rückstand Schwefelblei und Schwefel bleibt. (Vielleicht entwickelt sich bei dieser Reaction Schwefelwasserstoff; in diesem Falle hätte man die Gleichung: $2\ C_8H_6Pb NS_4 = 2\ C_8H_5NS_2 + 2\ PbS + 2\ HS$; der Schwefel des Rückstandes rührt ohne Zweifel von einer secundären Zersetzung des Schwefelwasserstoffes bei Zutritt der Luft her.)

Schwefelsäure auf allylsulfocarbaminsaures Bleioxyd gegossen, bewirkt reichliche Schwefelwasserstoffentwickelung, ohne dass sich die geringste Spur von Senföl bildet.

Das sulfocarbaminsaure Bleioxyd gab bei der Analyse:

	Will.	Theorie.
Kohlenstoff	19,72	20,34
Wasserstoff	2,66	2,54
Blei	45,20	44,07
Stickstoff	5,01	5,93
Schwefel	26,73	27,12
	99,32	100,00.

Sinapolin oder Diallyl-Harnstoff.

Syn.: Cyansaures Diallyl-Ammoniumoxyd.

Zusammensetzung: $C_{14} H_{12} N_2 O_2$.

§ 878. Dieser Körper[1]) lässt sich betrachten als Harnstoff, in welchem 2 At. Wasserstoff durch 2 At. Allyl ersetzt worden sind:

Harnstoff oder cyansaures Ammoniumoxyd $\left.\begin{matrix} NH_4O \\ CyO \end{matrix}\right\}$,

Sinapolin oder cyansaures Diallyl-Ammoniumoxyd $\left.\begin{matrix} NH_2(C_6H_5)_2O \\ CyO \end{matrix}\right\}$.

Es bildet sich bei der Einwirkung von Bleioxydhydrat oder Baryt auf Allylsulfocyanür (Senföl):

$$2\underbrace{C_8H_5NS_2}_{\text{Senföl.}} + 6(PbO, HO) = \underbrace{C_{14}H_{12}N_2O_2}_{\text{Sinapolin.}} + 4PbS$$
$$+ 2CO_2, PbO + 4HO.$$

Man stellt das Sinapolin dar, indem man Senföl im Wasserbade mit frisch gefälltem und ausgewaschenem Bleioxydhydrat zusammenbringt, bis letzteres nicht mehr geschwärzt wird. Man behandelt sodann den Rückstand mit siedendem Wasser, welches das Schwefelblei und kohlensaure Bleioxyd ungelöst zurücklässt, während das Sinapolin beim Erkalten der siedenden Lösung krystallisirt.

Man kann auch Senföl mit Barytwasser kochen, im Wasserbade bis zum Verschwinden alles Geruchs zur Trockne abdampfen und den Rückstand mit Alkohol oder Aether aufnehmen.

Das Sinapolin krystallisirt aus seiner wässrigen Lösung in glänzenden, fett anzufühlenden Blättchen, die bei der Temperatur des

---

1) Simon (1840), Ann. der Chem. und Pharm. XXXIII. p. 258; Poggend. Ann. L. p. 377; Will, Ann. der Chem. und Pharm. LII. p. 25.

siedenden Wassers schmelzen; die wässrige Lösung reagirt alkalisch. Es ist löslich in Alkohol und Aether.

In Kali ist es in der Kälte nicht löslich; in der Siedehitze schmilzt das Sinapolin ohne Ammoniak zu entwickeln zu einem Oele, das sich in Wasser löst und beim Erkalten erstarrt.

Bei 100° verliert es nichts von seinem Gewicht; bei höherer Temperatur verflüchtigt es sich zum Theil, während ein anderer Theil sich zersetzt.

Sinapolinsalze. Das Sinapolin löst sich leicht in Schwefelsäure und anderen Säuren; Ammoniak scheidet es aus diesen Lösungen ab.

Es schmilzt in trocknem, salzsauren Gase, ohne dass man zu erhitzen braucht: das so erhaltene *salzsaure Salz*, $C_{14}H_{12}N_2O_2$, HCl bildet eine dicke Masse, die in feuchter Luft salzsaure Dämpfe ausstösst; auf Zusatz von Wasser wird ein Theil Sinapolin ausgeschieden.

Eine wässrige Sinapolinlösung wird durch Platinchlorid und Quecksilberchlorid gefällt.

Sinamin oder Cyanallyl-Ammoniak.

Zusammensetzung: $C_8H_6N_2 = NH(C_6H_5)Cy$.

§ 879. Diese Base[1]) lässt sich betrachten als Ammoniak, in welchem 2 At. Wasserstoff durch ihr Aequivalent Allyl und Cyan ersetzt worden sind; sie bildet sich durch die Einwirkung von Blei- oder Quecksilberoxyd auf Thiosinamin (Allyl-Ammoniumsulfocyanür, § 885):

$$\underbrace{C_8H_8N_2S_2}_{\text{Thiosinamin.}} + 2\,HgO = \underbrace{C_8H_6N_2}_{\text{Sinamin.}} + 2\,HgS + 2\,HO.$$

Zur Darstellung des Sinamins verfährt man nach Will auf folgende Weise: Man zerreibt das feste Thiosinamin mit frisch gefälltem und gut ausgewaschenem Bleioxydhydrat, und erhitzt die Masse im Wasserbade, bis eine kleine herausgenommene Probe sich beim Mengen des abfiltrirten Theiles mit Kali und Bleioxyd nicht mehr

1) Robiquet und Bussy (1839), Ann. de Chim. et de Phys. LXXII. p. 328; Will, a. a. O.

schwärzt. Sobald die Zersetzung beendigt ist, zieht man die Masse zuerst mit Wasser, sodann mit Alkohol aus. Das Extract wird im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz verdampft; nach monatelangem Stehen scheiden sich daraus harte und glänzende Krystalle von Sinamin ab.

Das Sinamin bildet farblose Prismen, anscheinend dem triklinoëdrischen Systeme angehörig (∞ P : ∞ P = 144° ungefähr). Diese Krystalle enthalten 9,5 Proc. = 1 At. Krystallwasser, schmelzen bei 100° und verlieren dabei ihr Krystallwasser; die anfänglich durch das Schmelzen syrupähnlich gewordene Substanz, trocknet, nachdem alles Krystallwasser entfernt worden ist, vollständig aus.

Es ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether; die Lösung reagirt stark alkalisch. Es ist ohne Geruch, aber von anhaltendem bitterem Geschmacke.

Beim Erhitzen bis auf 160° beginnt das Sinamin unter Ammoniakentwickelung sich zu zersetzen; diese Entwickelung dauert fort bis auf 200°; man erhält einen gelblichen, harzähnlichen Rückstand, der eine neue Base zu sein scheint, er ist kaum löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, welchem er alkalische Reaction ertheilt. Seine Lösung in Salzsäure wird auf Zusatz von Ammoniak milchig, und scheidet beim Erhitzen von Neuem eine harzähnliche Substanz ab; die salzsaure Lösung giebt auch mit Quecksilberchlorid einen weissen, mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag.

Die Lösung des Sinamins in Salzsäure wird durch Kali nicht getrübt und entwickelt kein Ammoniak; wenn aber die salzsaure Lösung zuvor gekocht worden war, so entwickelt Kali Ammoniak und fällt einen Körper, der derselbe zu sein scheint, welchen man durch Erhitzen des Sinamins auf 200° erhält.

In einem Strom Schwefelwasserstoff färben sich die Sinaminkrystalle schwefelgelb, ohne Wasser zu verlieren; bei gelinder Wärme schmelzen sie sodann zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die durch die Absorption von grösseren Mengen Schwefelwasserstoff leberbraun wird. Durch stärkeres Erhitzen, ohne jedoch die Temperatur bis auf 100° zu steigern, entweicht das Krystallwasser und zugleich entwickelt sich Ammoniumsulfhydrat. Zuletzt bleibt ein brauner, durchscheinender, geruchloser Rückstand, dessen Lösungen in Wasser und Alkohol Bleisalze roth färben, und erst in der Siedehitze Schwefelblei fällen.

§ 880. *Sinaminsalze.* Das Sinamin treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus. Es fällt Blei-, Eisen- und Kupfersalze. Mit Ausnahme der Oxalsäure, geben die Säuren mit dem Sinamin keine krystallisirbaren Salze; seine Lösung in Säuren färbt Fichtenholz gelb.

Das *salzsaure Salz* erhält man durch Leiten von salzsaurem Gase über Sinaminkrystalle. Eine gelinde Wärme genügt, um aus dem Product dicke Dämpfe von Salmiak zu entwickeln, während zugleich ein aufgeblähter Rückstand bleibt.

Das *chlorquecksilbersaure Salz*, $C_8 H_6 N_2$, 2 Hg Cl ist ein weisser Niederschlag, den man durch Mischen der salzsauren Lösung von Sinamin mit überschüssiger wässeriger Lösung von Quecksilberchlorid erhält. Der Niederschlag ist sehr veränderlich.

Das *chlorplatinsaure Salz*, $C_8 H_6 N_2$, 2 (H Cl, Pt Cl_2) erscheint in hellgelben Flocken, wenn man Platinchlorid zu einer salzsauren Lösung von Sinamin setzt. Bei 115° getrocknet, enthält dieser Niederschlag 39,6 Proc. Platin und scheint die angegebene Zusammensetzung zu besitzen.

Das *salpetersaure Sinamin-Silberoxyd* scheint der pechartige Niederschlag zu sein, welchen das Sinamin mit salpetersaurem Silberoxyd bildet.

Das *oxalsaure Sinamin* lässt sich nur schwierig krystallisirt erhalten.

Gerbsäure fällt die wässrige Sinaminlösung.

§ 881. Aethyl-Sinamin [1]), Sinäthylamin, $C_{12} H_{10} N_2$. Diese Base ist Sinamin, in welchem 1 At. Wasserstoff durch sein Aequivalent Aethyl $C_4 H_5$ ersetzt worden ist. Um diesen Körper zu erhalten, erhitzt man Thiosinäthylamin (Aethyl-Thiosinamin, § 887) mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat, bis die filtrirte Flüssigkeit durch Kali und Bleioxydhydrat nicht mehr geschwärzt wird. Man kocht nun die erhaltene schwarze Masse zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol aus, und verdampft die erhaltene Lösung. Man erhält eine dunkelgelbe, syrupartige Masse, die nach Monaten fast ganz krystallinisch wird. Trennt man die Mutterlauge durch Auspressen zwi-

1) Hinterberger (1852), Wiener Akad. Ber. IX. p. 249; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIII. p. 346; Journ. für prakt. Chem. LVIII. p. 265; Pharm. Centralbl. 1852 p. 956; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 629.

schen Papier von den Krystallen und löst diese in Aether, so erhält man die Verbindung rein.

Das Sinäthylamin krystallisirt in dendritenartig angeordneten Nadeln, schmeckt sehr bitter und löst sich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser, die Lösungen reagiren alkalisch. Es schmilzt bei 100° zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei Berührung mit einem kalten Glasstabe rasch von der Berührungsstelle aus krystallinisch erstarrt.

Es löst sich in Chlorwasserstoffsäure.

Das *chlorplatinsaure Aethyl-Sinamin*, $C_{12} H_{10} N_2$, H Cl, Pt Cl_2 scheidet sich in Gestalt rothgelber Federchen ab, wenn man eine verdünnte Lösung von Aethyl-Sinamin in Salzsäure mit Platinchlorid versetzt.

Lässt man ein Gemenge der alkoholischen Lösung des Sinäthylamins mit der alkoholischen Platinchloridlösung längere Zeit stehen, so erhält man dieselbe Verbindung in warzenförmigen Krystallen.

Das *chlorquecksilbersaure Aethyl-Sinamin*, $C_{12}H_{10}N_2$, 3 HgCl fällt in weissen Flocken, wenn man eine wässrige Lösung von Quecksilberchlorid mit einer Lösung von Aethyl-Sinamin mischt. Dieser Niederschlag schmilzt im Wasserbade zu einer gelben, harzähnlichen Substanz, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Allylsulfocyanür.

Synon.: Senföl, Schwefelcyanallyl.

Zusammensetzung: $C_8 H_5 N S_2 = C_6 H_5 S$, Cy S.

§ 882. Aus dieser Verbindung[1]) bestehen mehrere ätherische Oele, namentlich das Senföl, Meerrettigöl und Löffelkrautöl (siehe § 883). Es bildet sich auch, wenn man den Niederschlag, welcher

1) Boutron und Robiquet, Journ. de Pharm. XVII. p. 296; Henry und Plisson, ibid. XVII. p. 451; Dumas und Pelouze, Annal. de Chim. et de Phys. LIII. p. 181; Aschoff, Journ. für prakt. Chem. IV. p. 314; Robiquet und Bussy, Ann. de Chim. et de Phys. LXXII. p. 328; Boutron und Frémy, Journ. de Pharm. XVI. p. 112; Löwig und Weidmann, Journ. für prakt. Chem. XIX. p. 218; Will, Ann. der Chem. und Pharm. LII. p. 1; Wertheim, ibid. LV. p. 297.

durch Quecksilberchlorid in einer weingeistigen Lösung von Schwefelallyl entsteht, mit Quecksilberchlorid destillirt.

Man stellt das Allylsulfocyanür in reinem Zustande durch Rectification von Senföl dar, wodurch eine harzähnliche Substanz, welche das Oel braun färbt, abgeschieden wird.

Das Allylsulfocyanür ist ein farbloses, scharf schmeckendes Oel von äusserst durchdringendem, zu Thränen reizendem Geruch. Seine Dichte im flüssigen Zustande ist 1,015 bis 20°, in Dampfform 3,4 nach Dumas und Pelouze (1,009 — 1,010 bis 15°, und 3,54 nach Will). Es siedet bei 143° (Dumas und Pelouze, bei 148° constant nach Will). Es löst sich in kleiner Menge in Wasser, und in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether.

Auf die Haut gebracht, bewirkt das Allylsulfocyanür Blasen.

Es löst in der Wärme viel Schwefel auf, der sich beim Erkalten krystallinisch abscheidet. Es löst Phosphor gleichfalls in grosser Menge auf und scheidet ihn beim Erkalten von Neuem ab.

An der Luft wird es nach und nach gebräunt. Wenn man es jahrelang in einem gut verschlossenen Gefässe dem Lichte ausgesetzt stehen lässt, so setzt sich ein orangegelber, amorpher, dem Ueberschwefelcyan (§ 250) ähnlicher Körper ab. Dieses Product löst sich in der Wärme in Aetzkali und wird aus dieser Lösung durch Essigsäure gefällt; bei der Analyse gab es Kohlenstoff 28,6, Wasserstoff 5,87, Schwefel 20,72, Stickstoff (durch Differenz gefunden) 44,81 (Will).

Wenn man einen Strom Chlorgas vorsichtig in Allylsulfocyanür leitet, so werden seidenglänzende Krystalle eines sublimirbaren, in Alkohol löslichen, in Wasser und Aether unlöslichen Körpers gefällt; Kalihydrat verwandelt sie in eine harzähnliche Masse; an der Luft werden sie unter Färbung verändert. Ueberschüssiges Chlorgas macht das Allylsulfocyanür zähe und zerstört die Krystalle. Brom verharzt das Allylsulfocyanür. Jod löst sich darin mit rothbrauner Farbe auf.

Beim Behandeln von Allylsulfocyanür mit mittelstarker Salpetersäure findet lebhafte Reaction statt: das Oel verdickt sich, wird grün und verwandelt sich in eine harzähnliche Substanz, *Nitrosinapylharz* genannt. Die Mutterlauge enthält Schwefelsäure, Oxalsäure und eine andere Nitrosäure (*Nitrosinapylsäure*), welche die Consistenz des Wachses hat, sich leicht in Wasser, nicht aber in

Alkohol und Aether löst. Das Barytsalz dieser Nitrosäure erscheint als gelbes, in Wasser lösliches, in Alkohol und Aether unlösliches Pulver. Es gab bei der Analyse: 18,23 Kohlenstoff, 1,66 Wasserstoff, 39,25 Baryt, 2,74 Schwefel, 21,96 Sauerstoff. Es fällt salpetersaures Silberoxyd und essigsaures Bleioxyd gelb (Löwig und Weidmann). Wenn man die in dem Barytsalze enthaltene kleine Menge Schwefel als zufällig betrachtet, so kann man ihm folgende Formel geben: $C_6 H_3 Ba (N O_4) N O_4$ und der entsprechenden Säure $C_6 H_4 (N O_4) N O_4 = C_6 H_4 N_2 O_8$.

Das Allylsulfocyanür absorbirt heftig Ammoniakgas unter Bildung von Thiosinamin (Allylammoniumsulfocyanür, § 885). Eine wässrige Lösung von Ammoniak bildet dieselbe Verbindung:

$$\underbrace{C_8 H_5 N S_2}_{\text{Allylsulfo-cyanür.}} + N H_3 = \underbrace{C_8 H_8 N_2 S_2}_{\text{Thiosin-amin.}}$$

Wenn man Allylsulfocyanür mit Chromsäure oxydirt, so bildet sich viel Essigsäure und etwas Propionsäure (Hlasiwetz).

Bleioxydhydrat bildet bei der Digestion mit Allylsulfocyanür Sinapolin (cyansaures Diallyl-Ammoniumoxyd oder Diallyl-Harnstoff, § 878), kohlensaures Bleioxyd und Schwefelblei:

$$\underbrace{2 C_8 H_5 N S_2}_{\text{Allylsulfo-cyanür.}} + 6 PbO + 2 HO = \underbrace{C_{14} H_{12} N_2 O_2}_{\text{Sinapolin.}} + 2 (CO_2, PbO) + 4 PbS.$$

Wenn man in einem verschlossenen Gefässe Allylsulfocyanür mit Aetzkalilösung schüttelt, so löst sich das Sulfocyanür fast vollständig auf und die Flüssigkeit behält nur noch wenig Geruch, sie färbt sich aber mehr oder weniger dunkelbraun. Wenn man nach einigen Tagen diese alkalische Flüssigkeit mit Weinsäure sättigt, so bilden sich kleine weisse Krystalle (wahrscheinlich von Sinapolin). Die von diesen Krystallen getrennte Flüssigkeit giebt bei der Destillation ein stark alkalisches, gelbes Product, welches Bleisalze schwärzt (Boutron und Frémy). Kali-, Natron- und Barytlösung verwandeln das Allylsulfocyanür in Sinapolin, in Schwefelmetall und in kohlensaures Alkali. Bei stärkerem Erhitzen ist die Reaction von Ammoniakentwickelung begleitet. Wenn man einige Tropfen Senföl mit Barytwasser bis zum Sieden erhitzt, so entsteht nach Will ein reichlicher Absatz von kohlensaurem Baryt, ohne dass sich Ammoniak

entwickelt, während die filtrirte Flüssigkeit Sinapolin und Schwefelbaryum (aber kein Sulfocyanür enthält).

Wenn man Allylsulfocyanür tropfenweise in eine Auflösung von Kalihydrat in absolutem Alkohol fallen lässt, so erhitzt sich das Gemenge so stark, dass es, wenn man etwas zu viel Senföl hinzusetzt, heftig zu sieden beginnt; es entwickelt sich dabei kein permanentes Gas, sondern höchstens etwas Ammoniak. Nach beendigter Reaction hat das rothbraun gefärbte Gemisch nicht mehr den scharfen Senfgeruch, sondern vielmehr einen Lauchgeruch und setzt nach einiger Zeit Krystalle von kohlensaurem Kali (mit 2 At. Wasser) ab. Auf Zusatz von Wasser trübt es sich und zerfällt dabei in ein schweres Oel [1]) und in Allylsulfocarbaminsäure (§ 877), die in der wäss-

1) Um dieses Oel zu isoliren, trennt man die wässrige Lösung der Allylsulfocarbaminsäure mittelst eines befeuchteten Filters, wäscht das Oel mit Wasser und rectificirt das wässrige Gemisch aus einem Chlorcalciumbade. Ueber Chlorcalcium getrocknet, ist das Oel wasserhell von 1,4 spec. Gewicht, erfrischendem Geschmacke und Lauchgeruche, siedet zwischen 115 und 118° unter Ammoniakentwickelung und hinterlässt einen Harzrückstand, selbst wenn in einem Gasstrom destillirt wurde. Der Harzrückstand entwickelt in der Wärme viel Ammoniak und giebt an siedendes Wasser eine noch nicht untersuchte flüchtige Base ab. Beim Sieden mit Barytwasser giebt das Oel Schwefelbaryum, sowie eine nicht flüchtige Substanz, welche basischer Natur zu sein scheint. Es fällt eine weingeistige Lösung von Quecksilberchlorid und im concentrirten Zustande eine weingeistige Lösung von Platinchlorid. Es ist wenig löslich in Wasser, löst sich aber in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether.

Bei der Analyse gab das mehrmals rectificirte Oel:

	Will.			*Theorie.*
	1 Mal rectific.	2 Mal rectific.	3 Mal rectific.	$C_{28} H_{25} N_3 S_4 O_4$.
Kohlenstoff	50,35	50,20	„	50,76
Wasserstoff	7,88	7,84	„	7,55
Stickstoff	12,30	10,40	9,73	12,69
Schwefel	20,50	„	„	19,33
Sauerstoff	8,97	„	„	9,67
	100,00			100,00.

Da das Oel bei jeder Rectification Ammoniak entwickelt, so ist es wahrscheinlich, dass es vor der ersten Rectification enthält: $C_{28} H_{25} N_3 S_2 O_4 + N H_3 = C_{28} H_{28} N_4 S_4 O_4$ oder durch 2 dividirt $C_{14} H_{14} N_2 S_2 O_2$.

Letztere Formel giebt die Zusammensetzung einer Schwefelverbindung von Allyl und Carbonylammonium, d. h. eines Allylammoniumsulfurets, in welchem der Was-

rigen Lösung bleibt. Um nicht zu stark gefärbte Producte zu erhalten, muss das Gemisch der weingeistigen Kalilösung mit Allylsulfocyanür stark abgekühlt werden.

Nach Will verhält sich gepulvertes Kalihydrat in der Kälte gegen Allylsulfocyanür wie eine weingeistige Kalilösung, aber die Reaction ist weniger sauber, weil es schwieriger ist, das Erhitzen der Masse zu vermeiden. Es bildet sich stets allylsulfocarbaminsaures Kali, ohne dass Wasserstoffentwickelung stattfindet. Wenn man nach Boutron und Fremy Schwefelcyanallyl mit gröblich gepulvertem Kali behandelt, so findet heftige Wasserstoffentwickelung statt und das Kali bildet eine in Wasser lösliche Verbindung, aus welcher Säuren eine ölige Säure abscheiden, die auf dem Wasser schwimmt, sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol löst. Aus den Versuchen von Wertheim geht endlich hervor, dass, wenn man Allylsulfocyanür einige Zeit bei 120° mit Natronkalk[1]) erhitzt, sich dasselbe in Allyloxyd verwandelt, das man durch Destillation gewinnen kann, während der Rückstand Sulfocyannatrium, zuweilen mit Schwefelnatrium, von einer secundären Reaction herrührend, gemischt, enthält:

---

serstoff des Ammoniums durch sein Aequivalent Allyl $C_6 H_5$ und Carbonyl C O (Radikal der Kohlensäure) ersetzt worden ist:

Nach dieser Ansicht hätte man:

Allyl-Sulfocarbaminsäure $\left.\begin{array}{r} N H (C_6 H_5) (C S)_2 S \\ H S \end{array}\right\}$,

Das Oel, allylsulfocarbaminsaures Allyl $\left.\begin{array}{r} N H (C_6 H_5) (C O)_2 S \\ (C_6 H_5) S \end{array}\right\}$.

Drückt diese Formel die Zusammensetzung des Oeles aus, so lässt sich die Einwirkung einer weingeistigen Kalilösung auf folgende Weise ausdrücken:

$$3 C_6 H_5 N S_2 + 3 (K O, H O) + 2 H O = 2 (C O_2, K O) + C_6 H_6 K N S_4 + C_{14} H_{14} N_2 S_2 O_2.$$

1) Kocht man nach Hlasiwetz (Journ. für prakt. Chem. LI. p. 369) Senföl mit concentrirter Kalilauge in einem Apparate, wo sich die Dämpfe immer wieder condensiren, so nimmt zuletzt der Rest des Oeles, der circa ein Drittel von dem ursprünglich angewendeten beträgt, einen ganz anderen, milderen Geruch an, der besonders hervortritt, wenn man das noch in der Flüssigkeit befindliche Ammoniak neutralisirt hat. Durch Behandeln mit einer warmen Lösung von Bleioxyd-Kali, mehrmaliges Waschen mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser und durch Rectification erscheint es wasserhell und besitzt den Geruch marinirter Fische. Dieses Oel enthält $6 C_6 H_5 O_2 + H O$. (Es bildet sich auch nach demselben Chemiker, wenn man Senföl mit Kalinatron behandelt.) Der alkalische Rückstand enthält Spure von Propionsäure, Schwefelnatrium und kohlensaures Kali.

$$\underset{\text{Sulfocyan-allyl.}}{2\,C_8H_8NS_2} + 2\,NaO = \underset{\text{Allyloxyd.}}{C_{12}H_{10}O_2} + \underset{\text{Sulfocyan-natrium.}}{2\,CyNaS_2}.$$

Wenn man Sulfocyanallyl mit Einfach-Schwefelkalium in einem zugeschmolzenen Rohre bei 120° erhitzt, so erhält man Allylsulfuret (Knoblauchöl) und Schwefelcyankalium:

$$\underset{\text{Sulfocyan-allyl.}}{2\,C_8H_5NS_2} + 2\,KS = C_{12}H_{10}S_2 + \underset{\text{Sulfocyan-kalium.}}{2\,CyKS_2}.$$

Wenn man einige Kaliumkugeln in vollkommen trocknes Sulfocyanallyl bringt, so findet sogleich Einwirkung statt. Wenn man die Reaction durch gelindes Erwärmen in einer Retorte begünstigt, so setzt sich weisses Schwefelcyankalium ab und es geht ein Oel[1]) von dem Geruche und den chemischen Eigenschaften des Knoblauchöles über, zugleich entwickelt sich ein Gas. Man darf bei dieser Reaction die Temperatur nicht zu hoch steigern, weil die Substanz sich leicht entzündet und explodirt.

Mehrere schwere Metalle entziehen dem Allylsulfocyanür den Schwefel. So schwärzt sich das Quecksilber, wenn man es mit diesem Körper zusammenschüttelt; die kupfernen Blasen, aus denen man das Senföl destillirt, überziehen sich inwendig auch mit Schwefelkupfer.

Das Allylsulfocyanür reagirt auf mehrere Metalllösungen, mit salpetersaurem Silberoxyd und essigsaurem Bleioxyd z. B. bewirkt es schwarze Niederschläge. Mit einer weingeistigen Quecksilberchloridlösung entsteht ein weisser Niederschlag (in welchem Chlor und Quecksilber nicht nach gleichen Atomen vorhanden sind). Unter gewissen Bedingungen kann man auch eine krystallisirte Verbindung

---

1) Gerhardt, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XIV. p. 125. Das bei der Destillation aufgefangene Oel fällte salpetersaures Silberoxyd schwarz, Quecksilberchlorid weiss, Platinchlorid gelb. Es enthielt 58,8 Kohlenstoff, 8,4 Wasserstoff. Diese Zahlen stimmen ziemlich mit denen Wertheim's bei der Analyse des rectificirten Knoblauchöles überein.

Wenn man das Oel wieder über Kalium leitet, so findet sich Schwefelkalium in dem Rückstand. Es ist bemerkenswerth, dass das rectificirte Knoblauchöl sich ähnlich verhält, während das reine Allylsulfuret von Schwefelkalium nicht angegriffen wird.

von Allylsulfocyanür und Platinchlorid erhalten; diese Verbindung zersetzt sich aber nach und nach an der Luft unter Entwickelung von Kohlensäure und Abscheiden eines dunklen Pulvers.

§ 883. Aetherische Oele, welche Allylsulfocyanür enthalten. Mehrere ätherische Oele, namentlich aus der Familie der Cruciferen enthalten Allylsulfocyanür. Es ist schon oben (§ 876) angegeben worden, wie man die Gegenwart dieser Verbindung erkennt.

α) Schwarzes Senföl. Dieses Oel ist nicht fertig gebildet in den schwarzen Senfsamen enthalten; es bildet sich erst bei der Umwandlung der Myronsäure (§ 890) unter Mitwirkung von Wasser und einer Art von Ferment, des Myrosins (§ 891). Um das Oel darzustellen, pulvert man den Senfsamen, presst das fette Oel aus, befeuchtet das Mehl mit Wasser, lässt es einige Stunden stehen und destillirt endlich das Gemisch mit Wasser. Man erhält weniger Oel, wenn man das Mehl vor der Destillation nicht einige Zeit lang in Wasser macerirt[1]).

Der weisse Senf giebt bei gleicher Behandlung kein flüchtiges Oel.

Das Senfmehl giebt kein Oel, wenn es vorher stark getrocknet oder mit Alkohol, oder mit Säuren behandelt worden ist, da durch diese Agentien das Myrosin unwirksam wird.

Das Senföl hat die Eigenschaft des Allylsulfocyanürs; sein Verhalten zu Ammoniak ist besonders charakteristisch.

Robiquet und Bussy geben vom Senföl Folgendes an: wird dasselbe mehrere Stunden lang einer Temperatur von 100° ausgesetzt, so verflüchtigt sich eine kleine Menge eines farblosen, sehr flüssigen Productes, das schwach und ätherartig riecht, sich nicht mit Wasser mischt, demselben aber einen süssen Geschmack ertheilt. Der Rückstand dieser Operation, d. h. fast die Gesammtmenge des Oeles, giebt bei der Destillation mit Wasser Producte,

---

1) Ueber die Bildung des Senföles siehe Boutron und Robiquet, Journ. de Pharm. XVII. p. 294; Fauré, ibid. XVII. p. 299; XXI. p. 464; Guibourt, ibid. XVII. p. 260; E. Simon, Poggend. Annal. XLIII. p. 651; LI. p. 383; Bussy, Journ. de Pharm. XXVI. p. 39; Boutron und Frémy, ibid. XXVI. p. 48; XXVI. p. 112; Winckler, Jahrb. für prakt. Pharm. III. p. 99; Le Page, Journ. de Chim. méd. XXII. p. 171.

deren Dichte zunimmt: die ersteren sind die leichtesten, die letzten die schwersten. Wenn man das Senföl über freiem Feuer rectificirt, so beginnt es bei 110° zu sieden, darauf steigt der Siedepunkt bis auf 155°, wo er constant bleibt. Das zwischen 90 und 130° aufgefangene Oel hat ein spec. Gewicht von 0,986; das bei 155° übergehende ein spec. Gewicht von 1,015.

Nach dem Vorstehenden scheint das Senföl mehrere flüchtigere und leichtere Oele als das Allylsulfocyanür zu enthalten; nach Will aber scheinen diese Versuche mit einem verfälschten Oele angestellt worden zu sein, da das reine Oel nur aus Allylsulfocyanür besteht.

Der Senf giebt nicht viel flüchtiges Oel, nach Boutron und Robiquet erhält man nur 0,2 Proc.; nach Aschoff 0,55 Proc.; nach Wittstock 0,5 Proc.

β) Meerrettigöl. Das durch Destillation des Meerrettigs (*Cochlearia armoracia*) mit Wasser erhaltene Oel besitzt alle Eigenschaften des Sulfocyanallyls. Der Meerrettig enthält dieses Oel fertig gebildet, denn beim Zerschneiden oder Zerreiben desselben bemerkt man stets den charakteristischen Geruch des Oeles. Der Meerrettig enthält übrigens viel Wasser und kein fettes Oel, so dass, wenn ein dem myronsauren Kali ähnlicher Körper sich in dem Meerrettig bilden sollte, sich derselbe unmittelbar in flüchtiges Oel verwandeln kann [1]).

Mehrere Jahre lang in einem verschlossenen Glase mit Wasser aufbewahrtes Meerrettigöl, hatte sich allmälig aufgelöst und nadelförmige, scharfe, schmelzbare, vollkommen flüchtige und in Alkohol lösliche Krystalle abgeschieden; diese Krystalle rochen zuerst nach Meerrettig, dann nach Münze und Campher [2]).

γ) Löffelkrautöl. Das Kraut der *Cochlearia officinalis* giebt bei der Destillation mit Wasser Sulfocyanallyl. Das in dem Kraut enthaltene Myrosin verliert ebenfalls beim Trocknen seine Wirksamkeit; das Kraut giebt aber von Neuem flüchtiges Oel, wenn es nach dem Trocknen mit einem Gemenge von Wasser und weissem Senf destillirt wird [3]).

Der Cochleariaspiritus (eine Auflösung des Oeles in Weingeist)

---

1) Hubatka, Ann. der Chem. und Pharm. XLVII. p. 153.
2) Einhof, Gehlen's Journ. V. p. 365.
3) E. Simon, a. a. O.

setzt mit der Zeit farblose feine Nadeln ab, die geruchlos, aber von scharfem Geschmack sind [1]).

δ) *Erisymumöl.* Die Wurzel von *Erysimum alliaria* (*Alliaria officinalis*) zeigt im Frühjahre vor der Entwickelung der Blätter Meerrettiggeruch. Wenn man die Wurzeln in Scheiben schneidet und mit Wasser destillirt, so erhält man 0,03 Proc. eines Oeles, das alle Eigenschaften des Allylsulfocyanürs zeigt. Das Kraut der nämlichen Pflanze giebt ein ätherisches Oel, aus Allylsulfuret bestehend [2]).

Die Erysimumsamen geben ebenfalls ein flüchtiges Oel, das bald aus Allylsulfocyanür, bald aus einem Gemenge dieser Substanz und Allylsulfuret besteht.

Das aus dem Kraut und den Samen von *Iberis amara* gewonnene Oel verhält sich gleichfalls wie Allylsulfocyanür [3]).

Ammoniakderivate des Allylsulfocyanürs.

§ 884. Das Allylsulfocyanür verbindet sich direct mit Ammoniak zu Thiosinamin oder Allylammoniumsulfocyanür. Mit Allylsulfocyanür und anderen Basen wie Aethylamin (Aethyl-Ammoniak), Anilin (Phenyl-Ammoniak), Naphtalidin (Naphtyl-Ammoniak) erhält man Thiosinamin, in welchem 1 At. Wasserstoff durch Aethyl $C_4 H_5$, Phenyl $C_{12} H_5$, oder Naphtyl ersetzt worden ist.

Die Zusammensetzung dieses Productes ist:

Thiosinamin oder Allylammoniumsulfocyanür $C_8 H_8 N_2 S_2 = \left.\begin{matrix} NH_3 (C_6 H_5) S \\ Cy S \end{matrix}\right\}$,

Aethyl-Thiosinamin $C_{12} H_{12} N_2 S_2 = \left.\begin{matrix} NH_2 (C_4 H_5)(C_6 H_5) S \\ Cy S \end{matrix}\right\}$,

Phenyl-Thiosinamin $C_{20} H_{12} N_2 S_2 = \left.\begin{matrix} NH_2 (C_{12} H_5)(C_6 H_5) S \\ Cy S \end{matrix}\right\}$,

Naphtyl-Thiosinamin $C_{28} H_{14} N_2 S_2 = \left.\begin{matrix} NH_2 (C_{20} H_7)(C_6 H_5) S \\ Cy S \end{matrix}\right\}$.

Alle diese Verbindungen enthalten die Elemente von 1 Atom

1) Riem, Jahrbuch für prakt. Chem. I. p. 327.
2) Wertheim, Ann. der Chemie und Pharm. LII. p. 52.
3) Pless, Ann. der Chem. und Pharm. LVIII. p. 38.

Allylsulfocyanür plus 1 Atom Ammoniak, Aethylamin, Anilin oder Naphtalidin.

§ 885. Thiosinamin [1]), Rhodallin, Verbindung von Ammoniak mit Senföl, $C_8 H_8 N_2 S_2$. Um diesen Körper darzustellen, bringt man Senföl oder Meerrettigöl in einer verschlossenen Flasche mit Ammoniak zusammen, bis es sich vollständig in eine Krystallmasse verwandelt hat, die man in Wasser löst, durch Thierkohle entfärbt und nach dem Filtriren und Abkühlen zum Krystallisiren bringt. Man wendet auf 1 Vol. Senföl 3—4 Volumen concentrirtes Ammoniak an.

Das Thiosinamin krystallisirt in weissen, glänzenden, geruchlosen, geraden, rhombischen Prismen, die bei 70° schmelzen und einen bitteren Geschmack besitzen.

Diese Krystalle lösen sich leicht in warmem Wasser, in Alkohol und Aether.

Die Lösung ist neutral. Sie ist unschädlich, bewirkt jedoch Herzklopfen und Schlaflosigkeit [2]).

Bei 200° geben die Thiosinaminkrystalle weisse, stechend riechende, alkalisch reagirende Nebel, die sich zu einem Oel verdichten, während als Rückstand Kohle bleibt.

Die wässrige concentrirte Lösung wird durch Chlor getrübt; die Trübung verschwindet nach einiger Zeit und die Flüssigkeit enthält sodann Salzsäure und Schwefelsäure. Brom bewirkt anfangs einen weissen Niederschlag, der aber schnell wieder verschwindet; dieser Niederschlag erscheint auf nochmaligen Zusatz von Brom wieder, und man erhält bei Anwendung von überschüssigem Brom ein braunes Oel, das nicht nach Senföl riecht. Wenig Jod löst sich in der concentrirten Thiosinaminlösung mit gelblicher Färbung und Absatz eines braunrothen Oeles; die abfiltrirte Flüssigkeit röthet Lakmus und setzt beim Sieden ein weisses Pulver ab, welches Jod und Schwefel enthält.

Concentrirte Salpetersäure zerstört das Thiosinamin unter Bil-

---

1) Dumas und Pelouze (1834), Ann. de Chim. et de Phys. LIII. p. 181; Aschoff, a. a. O.; Robiquet und Bussy, a. a. O.; Löwig und Weidmann, a. a. O; E. Simon, Poggend. Annal. L. p. 377.

2) Wöhler und Frerichs, Ann. der Chem. und Pharm. LXV. p. 343.

dung von Schwefelsäure. Beim Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure oder Phosphorsäure geht Schwefelcyanwasserstoffsäure über.

Mit Quecksilberoxyd oder Bleioxyd zusammengerieben, erhitzt sich das Thiosinamin und bildet ein schwarzes Gemenge, welches Sinamin (Cyanallyl-Ammoniak), Schwefelmetall und Wasser enthält:

$$\underbrace{C_8H_8N_2S_2}_{\text{Thiosinamin.}} + 2\,HgO = \underbrace{C_8H_6N_2}_{\text{Sinamin.}} + 2\,HgS + 2\,HO.$$

Beim Kochen mit fixen Alkalien entwickelt das Thiosinamin nur allmälig Ammoniak. Längere Zeit mit Barytwasser im Sieden erhalten, setzt sich kohlensaurer Baryt ab, während die Flüssigkeit Schwefelbaryum enthält; diese Flüssigkeit entwickelt erst Ammoniak, sobald das Barytwasser concentrirter geworden ist. Wenn man den Baryt aus der Flüssigkeit durch einen Strom Kohlensäure entfernt, so erhält man beim Verdunsten einen sehr bitteren Syrup von schwacher, alkalischer Reaction, welcher eine von dem Sinamin verschiedene Base zu enthalten scheint (Will).

Mit Kalium zusammengeschmolzen, bräunt sich das Thiosinamin, explodirt ein wenig und bildet Sulfüret, Sulfocyanür, wobei sich schwarzer Rauch entwickelt.

Eine wässrige concentrirte Thiosinaminlösung verhält sich gegen Metalllösungen wie die anderen Basen, sie fällt Quecksilberoxydsalze weiss, salpetersaures Quecksilberoxydul grau, Goldchlorid gelbbraun, salpetersaures Silberoxyd weiss etc.

Sie entfärbt nach und nach Eisenchloridlösung, und scheidet beim Sieden Flocken ab. Sie entfärbt ebenfalls eine mittelconcentrirte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd; aus dem Gemisch werden durch Alkohol hellblaue Flocken abgeschieden. Sie löst in der Wärme frisch gefälltes Chlorsilber in grosser Menge auf und wird beim Erkalten milchig, wobei sich ein pechähnlicher Körper ausscheidet, welcher Thiosinamin und Chlorsilber enthält.

§ 886. *Thiosinaminsalze.* Das Thiosinamin bildet nur mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure und Oxalsäure krystallisirbare Salze.

Das *salzsaure Salz* wird dargestellt, indem man bei gelinder Wärme salzsaures Gas von trocknem Thiosinamin absorbiren lässt. Das Product stösst in feuchter Luft Dämpfe von Salzsäure aus.

Das *chlorquecksilbersaure Salz*, $C_8H_8N_2S_2$, $4\,HgCl$ wird beim

Mischen einer wässerigen Lösung von Quecksilberchlorid mit einer Lösung von salzsaurem Thiosinamin als weisser, käsiger Niederschlag erhalten. Der Niederschlag ist in Essigsäure löslich.

Das *chlorplatinsaure Salz*, $C_8 H_8 N_2 S_2$, HCl, $PtCl_2$ ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag, der sich beim Sättigen von Thiosinamin mit salzsaurem Gase und Mengen der Lösung in der Kälte mit Platinchlorid bildet. Der Niederschlag schmilzt bei gelinder Wärme und schwärzt sich dabei; bei stärkerem Erhitzen bleibt Schwefelplatin zurück.

Salpetersaures Thiosinamin-Silberoxyd (bei 100°), $C_8 H_8 N_2 S_2$, $NO_6 Ag$; man erhält diese Verbindung als weissen, krystallinischen Niederschlag, wenn man concentrirte Lösungen von Thiosinamin und salpetersaurem Silberoxyd mit einander mischt. Der Niederschlag löst sich im Ueberschusse der einen oder der anderen Lösung. Er zersetzt sich durch siedendes Wasser in Schwefelsilber und in ein anderes, nicht weiter untersuchtes Product.

§ 887. Methyl-Thiosinamin. Man erhält es nach Hinterberger[1]) in Gestalt eines braunen, nicht krystallisirbaren Syrups. Die Platinverbindung ist krystallinisch.

Aethyl-Thiosinamin[2]) oder Thiosinäthylamin, $C_{12} H_{12} N_2 S_2$. Schüttelt man Senföl in Aethylamin, so ist die Einwirkung so stark, dass das Senföl wieder herausgeschleudert wird. Leitet man Aethylamingas in Senföl, das mit einem Frostgemisch umgeben ist, so wird das Senföl gelb und verdickt sich, sein Geruch verschwindet und man hat endlich einen dünnen Syrup.

Diese Flüssigkeit scheidet selbst bei monatelangem Stehen keine Krystalle ab; sie riecht nach Aethylamin und hat einen aromatischen und zugleich bitteren Geschmack.

In einer Probirröhre erhitzt, entwickelt dieselbe weisse Nebel von stechendem Geruche, die sich zu ölartigen Tropfen verdichten, welche durch Eisenchlorid blutroth gefärbt werden.

Sie bildet mit Säuren nur wenig krystallisirbare Salze.

Das *chlorplatinsaure Salz*, $C_{12} H_{12} N_2 S_2$, HCl, $PtCl_2$ wird

1) Hinterberger (1852), Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIII. p. 346; Journ. für prakt. Chem. LVIII. p. 263; Pharm. Centralbl. 1852 p. 956; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 620.

2) Hinterberger, a. a. O.

erhalten, indem man in die syrupartige Flüssigkeit trocknes, salzsaures Gas bis zur Sättigung leitet, die dicke Masse in Alkohol leitet und eine alkoholische Lösung von Platinchlorid zusetzt. Das Gemenge bleibt klar, erwärmt sich aber nach einigen Minuten, trübt sich hierbei und scheidet eine Menge gelber, nadelförmiger Krystalle ab, die luftbeständig sind, sich schwer in Wasser und Alkohol lösen und bei 100° ganz unverändert bleiben.

Amyl-Thiosinamin ist ein nicht krystallisirbarer Syrup; die Platinchloridverbindung lässt sich krystallisirt erhalten (Hinterberger).

§ 888. Phenyl-Thiosinamin [1]), $C_{20}H_{12}N_2S_2$. Giesst man zu einer Auflösung von 1 Th. Anilin in ungefähr 4 Th. Weingeist von 90 Proc. eine dem Anilin äquivalente Menge Senföl, so erwärmt sich die Flüssigkeit bedeutend, der Geruch des Oeles nimmt fast zum Verschwinden ab und es bildet sich während der Abkühlung eine Masse von feinen, blättrigen Krystallen. Nimmt man aber eine weniger concentrirte Lösung von Anilin, so werden die sich ausscheidenden vier- und sechsseitigen Tafeln bis 4 Millimeter lang und $^1/_2$ Millimeter dick.

Diese Krystalle sind geruch- und geschmacklos, durchsichtig, in Wasser löslich, leicht löslich in kaltem Alkohol und Aether; sie schmelzen bei 95° zu einer durchsichtigen, farblosen Flüssigkeit, welche beim Abkühlen zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Bei der Destillation bildet sich ein lauchähnlich riechendes Oel, welches nicht mehr erstarrt.

Beim Behandeln mit Bleioxydhydrat wird das Phenyl-Thiosinamin entschwefelt, und giebt eine in Alkohol leicht lösliche, in seidenglänzenden Nadeln krystallisirende Substanz, sowie einen nicht krystallisirbaren harzähnlichen Körper.

Das Phenyl-Thiosinamin löst sich leicht in der Wärme in concentrirter Salzsäure; durch Wasser wird es aber aus dieser Lösung unverändert gefällt. Es krystallisirt aus weingeistigen, salz- und schwefelsäurehaltigen Lösungen ebenfalls unverändert heraus.

---

1) Zinin (1852), Journ. für prakt. Chem. LVII. p. 173; Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXIV. p. 346; Pharm. Centralbl. 1852 p. 689; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 627.

Salpetersäure greift es in der Wärme unter Bildung einer harzähnlichen Substanz an.

§ 889. Naphtyl-Thiosinamin [1]), $C_{28}H_{14}N_2S_2$. Wenn man ein Gemenge von Senföl und Naphtalidin (Naphtyl-Ammoniak) in Weingeist gelöst, stehen lässt, so bemerkt man nach einiger Zeit die Bildung weisser, kleiner, flachnadeliger, strahlenförmig zu Halbkugeln vereinigter Krystalle, die bald eine starke Rinde in der Flüssigkeit erzeugen. Dieses Product ist unlöslich in Wasser, löst sich in geringer Menge in kaltem, in grösserer Menge aber in siedendem Weingeist, schwer in Aether; bei 130° schmilzt es zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Bei vorsichtiger Destillation geht ein grosser Theil des Körpers als Oel über, das nur nach langem Stehen erstarrt.

Behandlung mit Bleioxydhydrat entzieht diesem Körper seinen Schwefel. Das dabei erhaltene neue Product löst sich leicht in Weingeist auf und krystallisirt aus dieser Lösung in weissen, seideglänzenden Nadeln; ausserdem bildet sich eine kleine Menge einer salbenähnlichen Substanz.

Das Naphtyl-Thiosinamin scheint sich mit den Säuren zu verbinden; es krystallisirt aus einer weingeistigen, salzsauren oder schwefelsauren Lösung unverändert wieder heraus.

Salpetersäure löst es in der Wärme auf, ohne sich zu färben, nach und nach tritt aber energische Reaction ein und es bildet sich, neben anderen Producten, auch eine harzähnliche Substanz.

Myronsäure.

§ 890. Nach Bussy [2]) enthält der schwarze Senf diese Säure an Kali gebunden. Dieses Salz verwandelt sich in Allylsulfocyanür (Senföl), wenn es mit Wasser und einer eiweissähnlichen Substanz, dem *Myrosin*, das sich ebenfalls in den Samen findet, zusammengebracht wird. Der weisse Senf enthält kein myronsaures Kali (siehe § 892, *Anhang*).

Zur Darstellung der Myronsäure wird das bei 100° getrocknete Senfpulver durch Auspressen von dem fetten Oele befreit, und darauf

---

1) Zinin, a. a. O.

2) Bussy, Journ. de Pharm. XVI. p. 39.

in einem Verdrängungsapparate mit Alkohol von 85 Proc., der auf 50 — 60° erwärmt worden ist, ausgezogen. Der Alkohol nimmt Substanzen auf, welche die Krystallisation des myronsauren Kalis beeinträchtigen würden, er löst auch eine kleine Menge des Kalisalzes auf, welches sich aber dadurch gewinnen lässt, dass man den alkoholischen Auszug abdampft, den Rückstand mit Wasser aufnimmt und die filtrirte Flüssigkeit abdampft. Die mit Alkohol ausgezogene Substanz wird von Neuem ausgepresst und dann mit kaltem und warmem Wasser behandelt. So erhält man eine wässrige Lösung von myronsaurem Kali, die man bei gelinder Wärme bis zur dünnen Syrupsconsistenz abdampft; diese Flüssigkeit wird darauf mit schwachem Alkohol behandelt, um eine schleimige Substanz abzuscheiden; man filtrirt und dampft zum Krystallisiren ab. Die Krystalle werden mit schwachem Alkohol gewaschen, um sie farblos zu machen.

Man mischt die wässrigen Lösungen von 100 Th. myronsaurem Kali mit 38 Th. Weinsäure, dampft ab und zieht die Myronsäure mit Alkohol aus.

Ein anderes besseres Verfahren besteht darin, das Kalisalz in Barytsalz überzuführen und die wässrige Lösung des Barytsalzes mit der entsprechenden Menge von Schwefelsäure zu zersetzen.

Die wässrige Lösung der Myronsäure giebt beim Abdampfen einen nicht krystallisirbaren, sauren, bitteren, aber geruchlosen Syrup. Er enthält Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff. Er ist löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Er zersetzt sich bei der Destillation unter Bildung verschiedener flüchtiger Producte. Die wässrige und verdünnte Lösung zersetzt sich mit der Zeit beim Sieden unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff.

Die Myronsäure entwickelt in Berührung mit Myrosin Allylsulfocyanür.

Die *myronsauren Salze* sind geruchlos; in Berührung mit wässrigem Myrosin bilden sie ebenfalls Allylsulfocyanür. Sie sind sämmtlich löslich in Wasser, selbst das Baryt-, Blei- und Silbersalz.

Das *Ammoniak-, Kali-, Natron-* und *Barytsalz* sind krystallisirbar.

Das *Kalisalz* erscheint in Gestalt grosser, farbloser, wasserheller, an der Luft unveränderlicher Krystalle, die erfrischend und bitter schmecken, und sich wenig in kaltem Alkohol, nicht in abso-

lutem lösen. Die Krystalle verlieren bei 100° kein Wasser und verändern sich nicht bei dieser Temperatur; sie schmelzen aber bei stärkerer Hitze, blähen sich auf unter Verbreitung eines Geruches nach abgebranntem Schiesspulver und hinterlassen Kohle mit schwefelsaurem Kali.

In der Wärme greift die Salpetersäure das myronsaure Kali an unter Bildung von Schwefelsäure.

Das Eiweiss und das Emulsin der bitteren Mandeln bewirken nicht die Umwandelung der myronsauren Salze in Senföl.

§ 891. Myrosin ist die eiweissähnliche Substanz, welche in den weissen und schwarzen Senfsamen enthalten ist[1]).

Nach Lepage findet sie sich auch in den Samen folgender Pflanzen: *Raphanus sativus*, *Brassica Napus*, *B. oleracea* und *B. campestris*, *Erysimum Alliaria*, *Cheiranthus Cheiri*, *Draba verna*, *Cardamine pratensis* und *C. amara*, *Thlapsi arvense*[2]).

Aus dem weissen Senf wird das Myrosin auf folgende Weise dargestellt: man zieht denselben mit kaltem Wasser aus, filtrirt den Auszug und dampft denselben bei einer Temperatur, die 40° nicht überschreitet, ab. Sobald der Auszug Syrupsconsistenz angenommen hat, setzt man vorsichtig Alkohol hinzu: das Coagulum von Myrosin, welches sich sodann abscheidet, löst sich vollkommen in Wasser.

Das Myrosin ähnelt anderen eiweissähnlichen Körpern: seine Asche enthält schwefelsauren Kalk.

Seine wässrige Lösung schäumt wie Seifenwasser; sie wird durch Wärme, Alkohol und Säuren coagulirt und wirkt in diesem Zustande nicht auf die myronsauren Salze ein. Sie wird aber wieder wirksam, wenn man sie 24—48 Stunden lang mit Wasser hinstellt.

Wenn man die Lösung des Myrosins mit einem myronsauren Salz zusammenbringt, so entwickelt sich nach fünf Minuten ein gelinder Geruch nach Senföl; dieser Geruch nimmt durch längeres Stehen an Intensität zu. Die Lösung trübt sich nach und nach, wird sauer und giebt dann bei der Destillation Senföl. Wenn man die das Gemisch trübende Substanz auf einem Filter sammelt, so erhält man eine rahmähnliche Substanz, die unter dem Mikroskop

---

1) Bussy, a. a. O.; E. Simon, Poggend. Annal. LI p. 383; Winckler, Jahrb. für prakt. Pharm. III. p. 93.

2) Leplace, Journ. de Chim. méd. XXII. p. 171.

als aus kleinen Kugeln bestehend erscheint. Dieses Product wirkt auf die myronsauren Salze nicht ein.

Das Myrosin entwickelt mit Amygdalin zusammengebracht, keine Cyanwasserstoffsäure.

Anhang zu den Allylverbindungen.

§ 892. Wir verknüpfen mit den Allylverbindungen mehrere Körper, die aus dem weissen Senf dargestellt werden, deren chemische Natur aber noch nicht festgestellt ist.

Der weisse Senf enthält das schwefelcyanwasserstoffsaure Salz einer eigenthümlichen Base, das *Sinapin* $C_{32}H_{23}NO_{10}$. Unter dem Einflusse der Alkalien spaltet sich das Sinapin in *Sinapinsäure* $C_{22}H_{12}O_{10}$ und in eine andere Base, das *Sinkalin* $C_{10}H_{13}NO_2$ nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_{32}H_{23}NO_{10}}_{\text{Sinapin.}} + 2\,HO = \underbrace{C_{22}H_{12}O_{10}}_{\text{Sinapinsäure.}} + \underbrace{C_{10}H_{13}NO_2}_{\text{Sinkalin.}}$$

Man verdankt hauptsächlich Babo und Hirschbrunn [1]) die Kenntniss dieser Verbindungen.

§ 893. Sinapin, $C_{32}H_{23}NO_{10}$. Diese Base ist in dem weissen Senf als schwefelcyanwasserstoffsaures Salz enthalten.

Es lässt sich wegen der Leichtigkeit, mit welcher es im freien Zustande in Sinapinsäure und in Sinkalin zerfällt, nicht rein und trocken darstellen. Man erhält es in wässriger Lösung, wenn man zu der Lösung des schwefelsauren Sinapin die zum Fällen der Schwefelsäure genau erforderliche Menge Barytwasser setzt.

Diese Auflösung ist intensiv gelb, reagirt stark alkalisch und fällt eine grosse Anzahl von Metallsalzen: so fällt sie Quecksilber-

---

1) Babo und Hirschbrunn (1852), Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIV. p. 10; Journ. für prakt. Chem. LVIII. p. 283; Pharm. Centralbl. 1852 p. 916; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 662. Gerhardt hat von der von diesen Chemikern angenommenen Formel 1 At. Wasserstoff gestrichen, da die Summe des Wasserstoffs und Stickstoffs eine ungerade Zahl giebt. — Ueber die älteren Arbeiten siehe Henry und Garot, Journ. de Chim. méd. I. p. 439 und 487; Pélouze, Ann. de Chim. et de Phys. XLIV. p. 214; E. Simon, Poggend. Annal. XLIII. p. 651; XLIV. p. 593; Ann. der Chem. und Pharm. XXVIII. p. 291.

oxydsalze braun, Kupfersalze grün, Silbersalze braun. Wenn man diese Niederschläge an der Luft stehen lässt, oder sie erhitzt, so zeigen sie dieselben Reductionserscheinungen wie die Salze der Sinapinsäure. Die Sinapinlösung reducirt Goldsalze.

Wenn man die Lösung des Sinapins abdampft, so bräunt sie sich allmälig und hinterlässt einen nicht krystallinischen Rückstand. Sie verhält sich in dieser Beziehung wie die Lösung der sinapinsauren Salze. Sie wird weder durch Aether, noch durch Alkohol gefällt.

Wenn man schwefelsaures Sinapin mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat behandelt, so erhält man kein freies Sinapin, sondern es bildet sich eine gallertartige Substanz, welche eine Verbindung von Sinapin mit Bleioxyd zu sein scheint.

Dasselbe Product entsteht, wenn man Sulfocyansinapisin mit fein gepulverter Bleiglätte kocht.

Mit überschüssigem Baryt oder Kali gekocht, zersetzt sich die Lösung des sauren schwefelsauren Sinapin sogleich in sinapinsaures Salz und in Sinkalin.

§ 894. Die *Sinapinsalze* sind farblos und weniger leicht veränderlich als die freie Base.

Das *salzsaure Salz* krystallisirt in leicht löslichen Nadeln und wird durch doppelte Zersetzung aus neutralem schwefelsaurem Sinapin und Chlorbaryum erhalten. Auf Zusatz von *Platinchlorid* zur salzsauren Sinapinlösung bildet sich ein harzähnlicher Niederschlag, der beim geringsten Erwärmen sich bräunt.

Das *saure schwefelsaure Salz*, $C_{32}H_{23}NO_{10}, 2(SO_3, HO) + 4 Aq$. Setzt man zu der heissen concentrirten Lösung des Sulfocyansinapisin in Alkohol von 90 Proc. etwas concentrirte Schwefelsäure, so erhält man nach dem Erkalten das Salz in rectangulären Blättchen, welche die Flüssigkeit vollständig erfüllen; man wäscht dieselben mit absolutem Alkohol und krystallisirt sie aus einem Gemenge von Wasser und Alkohol aus. Dieses Salz reagirt sauer, löst sich leicht in Wasser und siedendem Alkohol und ist in Aether fast unlöslich. Es enthält 4 Atome Krystallwasser, die bei 110° entweichen. Das bei 100° getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Resultate;

	Analyse.	*Theorie.*
Kohlenstoff	46,99	47,17
Wasserstoff	6,37	6,14
Wasserfreie Schwefelsäure	19,82	19,65.

Das *neutrale schwefelsaure Salz* bildet sich beim Behandeln des vorstehenden Salzes mit der entsprechenden Menge Baryt; die von dem Barytniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit giebt beim Abdampfen eine leicht lösliche, krystallinische Masse.

Das *salpetersaure Salz* krystallisirt in leicht löslichen Nadeln. Man erhält es durch doppelte Zersetzung, entweder aus neutralem schwefelsauren Sinapin und salpetersaurem Baryt, oder aus Sulfocyansinapisin und salpetersaurem Silberoxyd.

Das *schwefelcyanwasserstoffsaure Salz*, $C_{34} H_{24} N_2 S_2 O_{10} = C_{32} H_{23} N O_{10} . Cy H S_2$ findet sich fertig gebildet in dem weissen Senf; es ist diejenige Substanz, die von einigen Chemikern *Sinapin* oder *Sulfosinapisin* genannt worden ist. Die Darstellung dieser Substanz ist wegen der Leichtigkeit, mit welcher dieselbe sich zersetzt, sehr schwierig. Kleinere Mengen dieses Körpers lassen sich auf die Weise darstellen, dass man den getrockneten fein gepulverten Senf durch Ausziehen mit Aether vollständig von Oel befreit, den aufgesogenen Aether durch Erwärmen verjagt, den Senf dann mit absolutem Alkohol in der Kälte behandelt, bis sich der Weingeist nicht mehr rothgelb, sondern nur noch hellgelb färbt (wodurch eine durch Aether fällbare braune Schwefelverbindung ausgezogen wird), und dann mit Weingeist von 90 Proc. wiederholt auskocht und auspresst; aus den letzten heiss filtrirten Auszügen scheidet sich nach dem Abdestilliren eines Theiles des Weingeistes das Salz in farblosen Krystallen aus, und die Mutterlaugen geben nach weiterem Abdampfen, besonders auf Zusatz von Schwefelcyankalium, noch etwas davon. 1 Kilogramm Senf gab nach diesem Verfahren ungefähr 1 Gramm des Salzes.

So einfach wie vorstehende Extractionsmethode scheint, so eignet sie sich doch nicht zur Darstellung des fraglichen Körpers im Grossen. In diesem Falle verfahren Babo und Hirschbrunn auf folgende Weise. Arbeitet man mit etwa 12—13 Kilogrammen Senf, so ist es vortheilhaft, dieses als Senfmehl, sogenanntes Dijoner Senfmehl, anzuwenden und in der Oelmühle durch Pressen vom Oel befreien zu lassen, den Pressrückstand zuerst mit kaltem, dann mit

heissem Weingeist von 85 Proc. zu erschöpfen und von beiden vereinigten Extracten den grössten Theil des Weingeistes im Kochsalzbade abzudestilliren, bis eine Probe des Rückstandes sich beim Kochen in zwei ungefähr gleiche Schichten von Oel und der Lösung des schwefelcyanwasserstoffsauren Sinapisins theilt; man trennt nach dem Erkalten beide Schichten, und lässt aus der specifisch schwereren das schwefelcyanwasserstoffsaure Salz herauskrystallisiren. Diese geht langsam vor sich und die Flüssigkeit wird dabei oft so dickflüssig, dass sie sich nicht filtriren lässt. Die Mutterlauge giebt noch Krystalle, wenn man etwas Schwefelcyankalium hinzusetzt, da sich ein Theil der Schwefelcyanwasserstoffsäure während des Concentrirens von dem Sinapin getrennt hat. Es kommt bei dieser Methode Alles darauf an, den Punkt richtig zu treffen, bei welchem die Flüssigkeit die richtige Concentration besitzt. Hat man nicht weit genug eingedampft, so bleibt sehr viel Substanz in dem Oele gelöst. Destillirt man dagegen zu viel Weingeist ab, so zersetzt sich das Salz, oder es bilden sich Producte, welche dessen Krystallisation verhindern.

Nach Henry und Garot kann man diese Verbindung auch durch Behandeln von weissem Senf mit Wasser erhalten; der wässrige Auszug giebt aber wegen anderer in der Flüssigkeit enthaltener fremder Substanzen, weit schwieriger Krystalle.

Man reinigt das rohe Salz durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol von 90 Proc. und Entfärben der wässrigen Lösung durch Thierkohle.

Das schwefelcyanwasserstoffsaure Sinapin krystallisirt in kleinen büschelförmig gruppirten, etwas gelblichen und sehr voluminösen Nadeln. Es ist wenig löslich in der Kälte in Wasser und Alkohol, leicht löslich in der Siedehitze in diesen Flüssigkeiten, fast unlöslich in Aether. Das bei 110° getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Henry u. Garot.	Babo u. Hirschbrunn.			Theorie.
Kohlenstoff	57,92	56,01	55,16	55,09	55,43
Wasserstoff	7,80	6,88	6,88	6,75	6,52
Stickstoff	4,94	6,91	7,93	7,80	7,60
Schwefel	9,66	8,81	9,13	„	8,69.

Das reine Salz lässt sich bis auf 130° erhitzen, ohne dass es sich verändert. Es schmilzt bei dieser Temperatur zu einer gelben

Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer glasigen Masse erstarrt; bei stärkerem Erhitzen bräunt es sich und entwickelt stinkende Dämpfe; bei noch höherer Temperatur giebt es einen alkalischen Dampf (vielleicht Methylamin) ab, und zuletzt andere Gase und brenzliche Oele, welche Schwefel enthalten.

Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure entwickeln Schwefelcyanwasserstoffsäure. Salpetersäure färbt es sogleich dunkelroth; beim Erhitzen der Lösung bildet sich Schwefelsäure.

Durch Alkalien wird es unter intensiv gelber Färbung gelöst; dieselbe Färbung bringen auch kohlensaure Alkalien, kohlensaure Erden, basisch essigsaures Bleioxyd und reines Bleioxyd hervor; die geringste Menge Ammoniak reicht hin, die Färbung der Lösung zu bewirken. Wird der alkalischen Lösung sogleich eine Säure zugesetzt, so scheidet sich bei hinreichender Concentration die Verbindung unverändert wieder aus; bei dem Kochen der alkalischen Lösung wird dieselbe aber zersetzt und Salzsäure fällt sodann Sinapinsäure.

Wenn man zu der Lösung von schwefelcyanwasserstoffsaurem Sinapin salpetersaures Silberoxyd setzt, so bildet sich ein Niederschlag von Schwefelcyansilber; bei Anwendung von überschüssigem salpetersaurem Silberoxyd wird dasselbe sogleich zu Metall reducirt.

Nach Babo und Hirschbrunn erscheint das schwefelcyanwasserstoffsaure Sinapisin in zwei Modificationen mit den angegebenen Eigenschaften, die sich aber dadurch von einander unterscheiden, dass das eine *a* sogleich durch Eisenoxydsalze roth gefärbt wird, wie es bei allen Salzen der Schwefelcyanwasserstoffsäure der Fall ist, während die andere *b* nur in Berührung mit diesen Salzen geröthet wird. Nach den Versuchen dieser Chemiker setzt sich die Modification *b* aus dem weingeistigen Auszuge des vorher mit Aether erschöpften Senfes zuerst ab, während die Modification *a* aus den Mutterlaugen herauskrystallisirt.

§ 895. Sinapinsäure [1]), $C_{22}H_{12}O_{10}$. Diese Säure bildet sich neben dem Sinkalin bei der Zersetzung des Sinapins durch Alkalien. Man erhält sie beim Sieden von schwefelcyanwasserstoffsaurem Sinapin mit Kali und Uebersättigen der Flüssigkeit mit Salz-

1) Babo und Hirschbrunn, a. a. O

säure; es fällt Sinapinsäure nieder, die durch Umkrystallisiren aus schwachem siedendem Alkohol gereinigt wird. Wenn diese Säure zu lange der Luft ausgesetzt bleibt, so zersetzt sie sich zum Theil unter Braunwerden; vermittelst Thierkohle lässt sich der unveränderte Theil farblos erhalten.

Die Sinapinsäure krystallisirt in kleinen, in kaltem Wasser wenig, in siedendem Wasser etwas leichter löslichen, in kaltem Alkohol schwer, in siedendem leicht, in Aether unlöslichen Prismen. Sie ist fast unlöslich in Säuren, wird aber leicht in Alkalien gelöst. Bei der Analyse gab sie folgende Zahlen:

	Analyse.		*Theorie.*
Kohlenstoff	58,67	58,92	58,93
Wasserstoff	4,87	5,67	5,35.

Die Differenz in der Wasserstoffbestimmung ist zu gross, um aus dieser Analyse mit Gewissheit eine Formel folgern zu können.

Die Sinapinsäure schmilzt zwischen 150 und 200° und erstarrt beim Erkalten zu einer Krystallmasse. Wenn man die Temperatur etwas steigert, so destillirt ein farbloses Oel über, während sich der Rückstand bräunt; dieses Oel wird mit Ammoniak zusammengebracht fest.

Durch Salpetersäure nimmt sie eine intensivrothe Farbe an und löst sich auf. Es scheint sich Oxalsäure zu bilden, sowie ein Nitrokörper.

Chlorwasser färbt die Sinapinsäure in der Wärme roth, ohne sie jedoch aufzulösen.

§ 896. Die *sinapinsauren Salze* sind mit Ausnahme des Barytsalzes sehr veränderlich. Die Salze der Alkalien sind leicht löslich und krystallisirbar; die anderen Salze sind wenig löslich. Die Sinapinsäure scheint zweibasisch zu sein.

Das *Ammoniaksalz* bräunt sich an der Luft.

Das *Kali-* und *Natronsalz* bräunen sich schnell an der Luft, besonders im neutralen Zustande. Wenn man zu der Lösung des Kalisalzes absoluten Alkohol setzt, so werden irisirende Blättchen gefällt, aber diese Krystalle zersetzen sich schnell, sowie man ihnen den Alkohol entzieht. Die Lösung des Kalisalzes fällt Chlorcalcium, Chlorbaryum und Alaun weiss. Mit Eisenchlorid giebt sie einen schön rothen Niederschlag; die darüber stehende Flüssigkeit ent-

hält sodann ein Eisenoxydulsalz. Goldchlorid wird durch diese Lösung reducirt.

Das *Barytsalz*, $C_{22} H_{10} Ba_2 O_{10}$ wird durch Sieden der Sinapinsäure mit Barytwasser bei Abschluss der Luft, oder besser noch durch Fällen von sinapinsaurem Ammoniak mit Chlorbaryum dargestellt; im letzteren Falle muss man überschüssiges Chlorbaryum vermeiden, weil sich der sinapinsaure Baryt darin etwas löst. Dieses Salz gab bei der Analyse:

	Analyse.		*Théorie.*
Kohlenstoff	36,37	36,54	36,80
Wasserstoff	3,06	2,74	2,78
Baryt	42,09	42,97	42,60

§ 897. Sinkalin [1]), $C_{10} H_{13} N O_2$. Diese Base bildet sich neben der Sinapinsäure bei der Zersetzung des Sinapins.

Um das Sinkalin darzustellen, erhitzt man schwefelcyanwasserstoffsaures Sinkalin mit Barytwasser, bis sich alle Sinapinsäure als Barytsalz ausgeschieden hat, entfernt dann aus dem mit Schwefelsäure versetzten Filtrat den Schwefelcyanwasserstoff mittelst einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul und schwefelsaurem Kupferoxyd, fällt das Kupferoxyd und die Oxyde des Eisens mit Baryt, scheidet aus dem Filtrat den überschüssigen Baryt mit Kohlensäure ab, und dampft die abermals filtrirte, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein. Das Sinkalin bleibt als kohlensaures Salz in Gestalt einer zerfliesslichen, farblosen Masse zurück. Dieses Salz wird in salzsaures Salz verwandelt und mit Silberoxyd digerirt.

Das im Wasserbade oder im leeren Raume verdunstete Filtrat hinterlässt eine farblose, schwach bräunliche, stark kaustische Kohlensäure und Wasser aus der Luft stark anziehende Krystallmasse, die beim Erhitzen den Geruch nach Methylamin verbreitet und Kohle hinterlässt.

Das Sinkalin fällt die meisten Metalloxyde aus ihren Lösungen, selbst Kalk, Baryt und Quecksilberoxyd; die in Thonerde- und

1) Babo und Hirschbrunn, a. a. O. Die Formel des Sinkalins ist aus der Platin- und Goldverbindung deducirt worden. Babo und Hirschbrunn nehmen darin 1 At. Wasserstoff mehr an; diese Formel scheint aber nicht richtig zu sein, da die Summe des Wasserstoffs und Stickstoffs eine ungerade Zahl giebt.

Chromoxydsalzen bewirkten Niederschläge lösen sich in überschüssigem Sinkalin wieder auf; der Chromniederschlag entsteht beim Sieden der Lösung von Neuem, gerade so wie es bei einer Auflösung von Chromoxyd in Kali der Fall ist.

Das Sinkalin löst Schwefel auf; wenn man zu der Lösung eine Mineralsäure setzt, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff und es wird Schwefel ausgeschieden, der die Flüssigkeit milchig macht.

§ 898. Die *Sinkalinsalze*, welche man mit *Salzsäure*, *Salpetersäure* und *Kohlensäure* enthält, sind äusserst zerfliesslich.

Das *chlorplatinsaure Salz*, $C_{10}H_{13}NO_2$, HCl, $PtCl_2$ krystallisirt in prachtvollen, orangerothen Prismen oder hexagonalen Tafeln, wenn man Lösungen des salzsauren Sinkalins mit Platinchlorid verdampft. Das bei 110° getrocknete Salz gab bei der Analyse:

	Analyse.		*Theorie.*
Kohlenstoff	19,73	19,58	19,38
Wasserstoff	5,16	5,10	4,52
Platin	31,86	„	31,98.

Das lufttrockne Salz verliert bei 110° 5,32 Proc. = 2 At. Wasser.

Das *chlorgoldsaure Salz*, $C_{10}H_{13}NO_2$, HCl, $AuCl_3$ fällt als gelbes, krystallinisches, in kaltem Wasser wenig lösliches Pulver. Es löst sich leicht in siedendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in federbartförmig vereinigten Nadeln.

Das bei 110° getrocknete Salz enthielt:

	Analyse.	*Theorie.*
Kohlenstoff	13,63	13,57
Wasserstoff	3,38	3,16
Gold	44,54	44,34.

III. *Die Propionsäuregruppe.*

§ 899. Die in diese Gruppe gehörenden Verbindungen sind mit den ameisensauren (§ 126) und essigsauren Verbindungen (§ 424) etc. homolog; sie lassen sich zurückführen auf die Typen Wasserstoff, Wasser und Ammoniak, in welchen *H* durch das Radikal *Propionyl* $C_6H_5O_2$ ersetzt worden ist:

Propionylhydrür od. Propionsäurealdehyd	$C_6H_6O_2$	$= \left.\begin{matrix} C_6H_5O_2 \\ H \end{matrix}\right\}$,
Propionsäure	$C_6H_6O_4$	$= \left.\begin{matrix} C_6H_5O_2.O \\ HO \end{matrix}\right\}$,
Propionamid	$C_6H_7NO_2$	$= N \left\{\begin{matrix} C_6H_5O_2 \\ H \\ H. \end{matrix}\right.$

Eben so wie die Essigsäure Methyl-Ameisensäure (§ 425) repräsentirt, eben so lässt sich die Propionsäure als Aethyl-Ameisensäure betrachten. In der That verwandelt sich das Cyanäthyl (§ 202) durch die Alkalien in Propionsäure und in Ammoniak, eben so wie der Cyanwasserstoff durch dieselben Agentien in Ameisensäure und in Ammoniak übergeht; umgekehrt verwandelt sich das propionsaure Ammoniak durch wasserentziehende Agentien in Cyanäthyl und Wasser und verhält sich demnach wie das ameisensaure Ammoniak, welches bei gleicher Behandlung Cyanwasserstoff und Wasser liefert.

$$\underbrace{C_2H(NH_4)O_4}_{\text{Ameisensaures Ammoniak.}} = \underbrace{CyH}_{\text{Cyanwasserstoff.}} + 4\,HO$$

$$\underbrace{C_6H_5(NH_4)O_4}_{\text{Propionsaures Ammoniak.}} = \underbrace{CyC_4H_5}_{\text{Cyanäthyl.}} + 4\,HO.$$

Mehrere Gruppen schliessen sich durch ihre Metamorphosen den Propionsäureverbindungen an. In der Essigsäurereihe schliessen sich die Glyceringruppe (§ 512) und die Weinsäuregruppe (§ 574) durch die Umwandelung des Glycerins und gewisser weinsaurer Salze unter dem Einflusse der Fermente an die Propionsäuregruppe an. In der Propionsäurereihe enthält die Aethylgruppe (§ 738), die Angelicasäuregruppe (§ 911) und die Zuckergruppe (§ 949) mehrere Verbindungen, welche in Propionsäure überzugehen fähig sind, so das schon angeführte Cyanäthyl, die Angelicasäure, der Krümelzucker, die Stärke und der Mannit.

Propionylhydrür.

Syn.: Aldehyd der Metaceton- oder Propionsäure.

Zusammensetzung: $C_6H_6O_4 = C_6H_5O_3, HO$.

§ 900. Dieser Körper[1]) findet sich unter den Producten der Destillation von Caseïn, Albumin oder Fibrin mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Mangansuperoxyd, oder Schwefelsäure und zweifach chromsaurem Kali.

Man verfährt dabei nach Guckelberger auf folgende Weise: Das zur Untersuchung dienende Caseïn wird durch Gerinnenlassen von abgerahmter Milch erhalten und durch Auswaschen und Auspressen von der Molke befreit. Es wird hierauf in eine auf 60—80° erhitzte Lösung von kohlensaurem Natron eingetragen, worauf man die entstandene Lösung mehrere Stunden lang bei dieser Temperatur stehen lässt. Die sich nach Verlauf dieser Zeit bildende Haut wird abgenommen und die nur wenig trübe Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Der Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen. Solches Caseïn enthält nur noch Spuren von Fett. Man verdünnt sodann 4,5 Th. englische Schwefelsäure mit ihrem doppelten Gewichte Wasser, und trägt, sobald das Gemisch auf 40—50° erkaltet ist, 1 Th. getrocknetes und fein gepulvertes Caseïn unter stetem Umrühren ein, das sich innerhalb einiger Stunden vollkommen löst. Diese Lösung hat je nach der Temperatur der Schwefelsäure eine violette oder braune Farbe. Man lässt sie einen Tag lang stehen, nimmt das Fett, was oben schwimmt, ab, setzt dann noch ein Quantum Wasser hinzu, mischt die Flüssigkeit mit 3 Th. Braunstein, der sich in einer Retorte befindet, und setzt noch so viel Wasser hinzu, dass auf 1 Th. Caseïn 30 Th. Wasser kommen. Es ist vortheilhaft, den Braunstein nicht auf einmal anzuwenden, sondern die Destillation vielmehr erst mit der Hälfte der angegebenen Quantität zu beginnen und so lange fortzusetzen, als das Destillat noch reichhaltig genug übergeht, dann aber erst die andere Hälfte Braunstein in die

---

1) Guckelberger (1847), Ann. der Chem. u. Pharm. LXIV. p. 39; Pharm. Centralbl. 1848 p. 17, 34, 53; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 847.

Retorte mit einer passenden Menge Wasser zu bringen und die Destillation mit dem Rückstand zu erneuern. Das Destillat ist sauer und scharf; man neutralisirt es mit Kreide und destillirt, bis die Hälfte der Flüssigkeit übergegangen ist. Man erhält so ein neutrales Gemenge von Acetylhydrür (Aldehyd), Propionylhydrür, Butyrylhydrür und Benzoylhydrür. Man rectificirt das Gemenge und kühlt dabei gut ab; man fängt nur die ersten Antheile auf und unterbricht die Destillation, sobald eine milchige Flüssigkeit übergeht, aus welcher sich in der Ruhe Benzoylhydrür abscheidet.

Um das Propionylhydrür von den anderen Substanzen zu trennen, erhitzt man zuerst die milchige Flüssigkeit bei 40—50° in einem langhalsigen Ballon im Sandbade, so dass die flüchtigsten Substanzen, aus Acetylhydrür bestehend, allein in den Kühlapparat gehen, und die Dämpfe des Propionylhydrürs in dem Hals des Ballons sich verdichten. Hierauf destillirt man den Rückstand zwischen 65 und 70°, die zuerst übergehenden Antheile enthalten noch etwas Acetylhydrür, die letzten Portionen sind fast reines Propionylhydrür. Bei höherer Temperatur geht Butyrylhydrür über, und wenn man die Wärme bis über 100° steigert, so destillirt Benzoylhydrür über. Man trocknet die zwischen 65 und 70° überdestillirte Flüssigkeit über Chlorcalcium und rectificirt sie nochmals. So erhält man das Propionylhydrür von genügender Reinheit.

Die Kreide, mit welcher die erste saure Flüssigkeit gesättigt worden ist, verwandelt die in dieser Flüssigkeit enthaltenen Säuren, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure und Benzoësäure in Kalksalze, welche nach der Verflüchtigung der Hydrüre in der Retorte bleiben.

Das Propionylhydrür ist eine farblose, neutrale, angenehm ätherartig riechende Flüssigkeit von 0,79 spec. Gewicht bei 15°. Es siedet zwischen 55 und 65°; seine Dampfdichte = 2,111 = 4 Vol. für die Formel $C_6 H_6 O_2$.

An der Luft wird es allmälig sauer, schnell geschieht dies in Berührung mit Platinschwarz. Es reducirt nicht salpetersaures Silberoxyd.

Es hat dieselbe Zusammensetzung wie das Aceton. Guckelberger hatte nicht genug Substanz zu seiner Verfügung, um die Unterschiede zwischen Aceton und Propionylhydrür feststellen zu können. Die von diesem Chemiker analysirte Substanz hatte ferner keinen

sehr constanten Siedepunkt; die *unter* 60° siedenden Portionen wurden durch Kali nicht merklich verändert, wohl aber die *über* 60° siedenden braun gefärbt.

Gechlorte Derivate des Propionylhydrürs.

§ 900 a. Fünffach gechlortes Propionylhydrür [1], Propylchloral, $C_6 H Cl_5 O_2$. Dieser Körper findet sich unter den Destillationsproducten von Stärke mit einem Gemenge von Salzsäure und Mangansuperoxyd (§ 439, Bd. I., Seite 745); er findet sich in den zuerst übergehenden Portionen neben einer öligen Substanz, wenn man die rohe Flüssigkeit, nachdem sie mit Kreide oder kohlensaurem Natron gesättigt worden ist, über etwas Chlorcalcium rectificirt. Um das Propylchloral von der öligen Substanz zu trennen, schüttelt man das Gemenge wiederholt mit eiskaltem Wasser, giesst die kalt gesättigte Lösung ab und erhitzt, worauf sich das Propylchloral in schwach gelblichen schweren Tropfen ausscheidet. Werden diese mit wenig Wasser übergossen, einer Temperatur von 0° ausgesetzt, so krystallisirt eine Verbindung von Propylchloral mit 8 At. Wasser in farblosen rhombischen Tafeln, die durch Pressen zwischen kaltem Fliesspapier von anhängendem gelben Oele befreit werden.

Gebromtes Derivat des Propionylhydrürs.

§ 900 b. Das § 673, Bd. II. Seite 148 beschriebene gebromte Oel hat die Zusammensetzung des dreifach gebromten Propionylhydrürs $C_6 H_3 Br_3 O_2$.

Es ist jedoch auch möglich, dass dieses Oel vom Aceton (§ 462), welches mit dem Propionylhydrür isomer ist, derivire.

---

1) Städeler (1853), Supplement zum Handwörterbuch der Chemie p. 796.

Methyl-, Aethyl-.... Derivate des Propionylhydrürs.

§ 901. **Propion**[1], $C_{10}H_{10}O_2$. Dieser Körper repräsentirt Propionylhydrür, in welchem 1 At. Wasserstoff durch sein Aequivalent Aethyl ersetzt worden ist:

Propionylhydrür $\left.\begin{matrix}C_6H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}$,

Propion- oder Propionylacethylür $\left.\begin{matrix}C_6H_5O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}$.

Man erhält das Propion bei der trocknen Destillation von propionsaurem Kalk; man trocknet das Destillat über Chlorcalcium und rectificirt es. Die so erhaltene Flüssigkeit beginnt schon bei 80° zu sieden; der Siedepunkt steigt aber allmälig bis auf 108°. Wenn man die letzten Antheile der Destillation nochmals rectificirt, so erhält man eine Flüssigkeit von constantem Siedepunkt.

Das Propion ist farblos oder gelblich, von angenehmem Geruch, leichter als Wasser und darin unlöslich, löslich in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether. Es siedet bei 100°, ist leicht entzündlich und brennt mit blassblauer Flamme, ohne Kohle abzuscheiden.

Durch rauchende Salpetersäure oder durch concentrirte siedende Salpetersäure wird das Propion lebhaft angegriffen und in Propionsäure verwandelt.

§ 902. **Metaceton**[2]. Frémy gab diesen Namen einer Substanz, welche viele Eigenschaften mit dem Propion gemein hat, deren chemische Natur aber noch nicht festgestellt ist.

Diese Substanz findet sich unter den Producten der trocknen Destillation von Zucker, Stärke, Gummi oder Mannit mit über-

---

1) Morley (1851), Ann. der Chemie und Pharm. LXXVIII. p. 187; Journ. für prakt. Chem. LIII. p. 179; Pharm. Centralbl. 1851 p. 524; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1851 p. 437.

2) Frémy, Ann. de Chim. et de Phys. LIX. p. 6; Ann. der Chemie und Pharm. XV. p. 278; Journ. für prakt. Chemie V. p. 347; Gottlieb, Ann. der Chemie und Pharm. LII. p. 127; Chancel, Compt. rend. XX. p. 1582; XXI. p. 908; Hlasiwetz (1850), Journ. für prakt. Chem. LI. p. 367; Schwarz, ibid. p. 374; Annal. der Chemie und Pharm. LXXVI. p. 292; Pharm. Centralbl. 1851 p. 113; Liebig u. Kopp's Jahresbericht 1850 p. 533.

schüssigem Kalk; sie ist auch bei der trocknen Destillation von milchsaurem Kalk [1]) erhalten und auch im rohen Holzgeist [2]) gefunden worden.

Zur Darstellung des Metacetons erhitzt man nach Frémy in einer Retorte, die doppelt so viel fassen kann, ein inniges Gemenge von 1 Th. Zucker, Stärke oder Gummi mit 8 Th. Aetzkalk gelinde, und entfernt das Feuer, sobald sich der Kalk durch das aus dem Zucker entwickelte Wasser erhitzt, wodurch die Destillation von selbst fort- und zu Ende geführt wird. Man muss stets mindestens 500 Gr. Zucker etc. anwenden. Das ölige Destillat wird durch Schütteln mit Wasser von dem grössten Theil des Acetons befreit, das ungelöst bleibende Oel bei steigender Hitze destillirt und die Vorlage gewechselt, wenn das Ueberdestillirende sich nicht mehr im Wasser löslich zeigt. Das letzte Destillat, mehrmals mit Wasser geschüttelt, fractionirt destillirt, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt, liefert reines Metaceton.

Nach Gottlieb erhält man grosse Ausbeute an Metaceton, wenn man auf 1 Th. Zucker nur 3 Th. Kalk anwendet und die Producte der Destillation abkühlt.

Das Metaceton ist ein farbloses Oel von angenehmem Geruche, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es siedet bei 84°.

Wenn man es mit einem Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und zweifach chromsaurem Kali destillirt, so erhält man Kohlensäure, Essigsäure und Propionsäure.

Lässt man Metaceton auf erhitzten Kalikalk oder auf schmelzendes Kali fallen, so geht es zum grössten Theil unverändert über und man findet in dem Rückstand nur Spuren von Propionsäure.

Die Analyse des Metacetons gab folgende Zahlen:

	Frémy.		*Theorie.*
Kohlenstoff	72,1	72,3	73,47
Wasserstoff	10,2	10,0	10,20
Sauerstoff	17,7	17,7	16,33
	100,0	100,0	100,0.

1) Favre, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XI. p. 80; Journ. f. prakt. Chem. XXXII. p. 362.

2) Cahours, Compt. rend. XXX. p. 326; Pharm. Centralbl. 1850 p. 344; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1850 p. 493.

Ist die von Frémy angenommene Formel $C_{12} H_{10} O_2$ richtig, so hat das Metaceton dieselbe Zusammensetzung wie das *Mesityloxyd* (§ 465) und das *Allyloxyd* (§ 872).

Propionsäure.

Syn.: Metacetonsäure.

Zusammensetzung: $C_6 H_6 O_4 = C_6 H_5 O_3, HO$.

§ 903. Diese von Gottlieb[1]) entdeckte Säure bildet sich bei verschiedenen Reactionen; man erhält sie bei der Einwirkung von Kali oder verdünnter Schwefelsäure auf Cyanäthyl (§ 202):

$$\underbrace{C_4 H_5 Cy}_{\text{Cyanäthyl.}} + 4 HO = \underbrace{C_6 H_6 O_4}_{\text{Propionsäure.}} + NH_3.$$

bei der Oxydation von Metaceton durch Schwefelsäure und zweifach chromsaures Kali; bei der Spaltung der Angelicasäure durch Kali; bei der Einwirkung von concentrirter Kalilauge auf Zucker, Stärke, Gummi und Mannit; bei der Gährung des weinsauren und citronensauren Kalkes; bei der Umwandelung von Glycerin durch Fermente; bei der Oxydation von Oelsäure durch Salpetersäure; bei der Destillation von Fibrin oder Caseïn mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure etc. etc.

Bei vorstehenden Reactionen bildet sich nicht immer reine Propionsäure; gewöhnlich ist dieselbe mit Essigsäure, Buttersäure oder anderen flüchtigen Säuren, die zugleich gebildet worden sind, gemengt.

Durch die Umwandelung des Cyanäthyls erhält man am leichtesten reine Propionsäure. Nach Frankland und Kolbe erhitzt man zu diesem Zwecke eine weingeistige und concentrirte Kalilösung in einer Retorte und lässt in die Flüssigkeit tropfenweise das Cyanür fallen;

---

1) Gottlieb (1844), Annal. der Chemie und Pharm. LII. p. 121; Dumas, Malagutti und Leblanc, Compt. rend. XXV. p. 656 und 781; Redtenbacher, Annal. der Chem. und Pharm. LVII. p. 174; Frankland und Kolbe, ibid. LXV. p. 300; Williamson, Philos. Magaz. (4) VI. p. 205; Journ. f. prakt. Chem LXI. p. 60; Liebig u. Kopp's Jahresber. 1853 p. 439; Wrightson, Ann. der Chem. und Pharm. XC. p. 36; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1853 p. 438; Strecker (1854), Compt. rend. XXXIX. p. 56; Journ. für prakt. Chem. LXII. p. 442; Alth (1854), Ann. der Chemie und Pharm. XCI. p. 175.

das Destillat wird cohobirt, so lange als dasselbe noch den Geruch nach Cyanäthyl zeigt. Wenn nun noch ein schwacher Ammoniakgeruch zu bemerken ist, so destillirt man das zurückbleibende propionsaure Kali mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure.

Nach Williamson [1]) verfährt man vortheilhaft auf folgende Weise: Rohes Aethyljodür wird ungefähr mit der vierfachen Menge Alkohol gemischt und in einen Kolben gebracht, der etwas mehr als die äquivalente Menge gepulverten Cyankaliums enthält. Man verbindet den Kolben mit einem Liebig'schen Kühlapparate, so dass die beim Erhitzen im Wasserbade entweichenden Dämpfe in demselben verdichtet werden und wieder zurücklaufen. Von Zeit zu Zeit sammelt man einen oder zwei Tropfen des Destillates durch Neigung des Apparates und prüft auf Jod durch anhaltendes Kochen mit weingeistiger Kalilösung, wobei der Geruch entscheidet. Nach beendigter Reaction wird das Gemisch zur Trockne abdestillirt und der Rückstand mit ein Wenig des eben abdestillirten Weingeistes ausgewaschen. Die Destillate werden wie gewöhnlich durch Kali zersetzt. Mit Vortheil bedient man sich dabei eines, dem oben beschriebenen ähnlichen Apparates, in welchem jedoch das obere Ende des Verdichtungsapparates zur Absorption des Ammoniaks mit einer oder mit zwei, mit Salzsäure gefüllten Woulf'schen Flaschen in Verbindung gesetzt ist.

Wenn man Kalilauge so weit eindampft, dass sie beim Erkalten erstarren würde, und hierauf unter fortwährendem Erwärmen Zucker (1 Th. auf 3 Th. Kali) einträgt, so bräunt sich die Masse und entwickelt fortwährend Wasserstoffgas. Später wird die Reaction ruhiger und die Masse entfärbt sich allmälig. Bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure, giebt das Product ein Gemenge von Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure. Die Ameisensäure zerstört man durch Kochen des Destillates mit Quecksilberoxyd; das Quecksilbersalz wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron gesättigt. Man erhält so ein Gemenge von essigsaurem und propionsaurem Natron, die man mit Benutzung der verschiedenen Löslichkeit von einander trennt. Das propionsaure Salz bleibt stets in der Mutterlauge.

Nach Gottlieb's Versuchen giebt das Metaceton viel Propion-

1) Williamson (1853), Journ. für prakt. Chem. LXI. p. 60.

säure, wenn man dasselbe mit einem Gemenge von zweifach chromsaurem Kali mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Man bringt das Gemisch in eine geräumige Retorte und destillirt, sobald das durch Kohlensäureentwickelung veranlasste Aufbrausen aufgehört hat. Zuerst geht unverändertes Metaceton über, sodann ein Gemenge von Essigsäure und Propionsäure. Man sättigt das Product mit kohlensaurem Natron und verdunstet so weit, dass man den grössten Theil des essigsauren Salzes krystallisirt erhält; hierauf verdünnt man die dicke Mutterlauge, welche keine Krystalle mehr giebt, mit Wasser und lässt langsam verdunsten, wobei wieder essigsaures Natron herauskrystallisirt. Die von diesem Salz befreite Mutterlauge wird mit Schwefelsäure destillirt.

Das Aceton giebt bei gleicher Behandlung keine Propionsäure.

Redtenbacher stellt die Propionsäure durch Gährung des Glycerins dar. Er löst Glycerin in viel Wasser, mischt die Auflösung mit gewaschener Hefe und setzt sie bei 20—30° in einem offenen Gefässe der Luft aus. Die Flüssigkeit wird nach und nach sauer und es findet eine geringe Gasentwickelung statt. Man sättigt die entstandene Säure von Zeit zu Zeit mit kohlensaurem Natron, erneuert das verdunstete Wasser und rührt die Flüssigkeit um, damit die am Boden abgeschiedene Hefe an die Oberfläche komme. Sobald die Flüssigkeit nicht mehr sauer wird, filtrirt man und dampft ab. Die zurückbleibende Salzmasse wird mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Man erhält ziemlich concentrirte Propionsäure, die aber immer etwas Essigsäure und Ameisensäure enthält.

Folgende Darstellungsart [1]) der Propionsäure giebt nach Keller grosse Ausbeute: Man rührt 2—3 Pfund Kleie mit dem 10 fachen Gewicht Wasser von 50—60° zu einem Brei an, mengt denselben mit dem vierten Theil gröblich zerschnittener Lederabfälle, setzt gepulverte Kreide hinzu und überlässt den Brei an einem warmen Orte der Gährung. Nach dem Zusammensinken der schwammig aufgetriebenen Masse wird durchgegossen, die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron gesättigt und abgedampft und aus dem Rückstand die entstandene Säure vermittelst Schwefelsäure abgeschieden.

---

1) Keller (1850), Ann. der Chem. und Pharm. LXXIII. p. 205; Pharm. Centralbl. 1850 p. 271.

Das Product dieser Operation ist ein Gemenge von Essigsäure und Propionsäure [1]).

Strecker [2]) stellt die Propionsäure mit Hülfe des von Bensch (vergl. Bd. I., Seite 762) zur Darstellung der Buttersäure angewendeten Gemisches dar. Ein Gemisch, welches Krusten von milchsaurem Kalk abgeschieden hatte, wurde während des Sommers an einen Ort gestellt, dessen Temperatur 20—22° nicht überstieg und das verdunstete Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt. Nach einigen Monaten wurden die flüchtigen Säuren geschieden; es fanden sich keine Spuren von Buttersäure, wohl aber grosse Mengen von Propionsäure und Essigsäure. Die beiden Säuren wurden nach Liebig's Methode durch theilweise Sättigung (vergl. Bd. I., Seite 24) mit Kali und Destillation getrennt. Die Propionsäure ging zuerst über. Der Rückstand enthielt Essigsäure.

Man erhält auch Propionsäure gemengt mit Buttersäure, wenn man Linsen oder Erbsen unter Wasser im Sonnenlichte gähren lässt [3]).

Die ganz von Wasser befreite Propionsäure krystallisirt in Blättchen und siedet bei 140°. Sie ist löslich in Wasser; die überschüssige Säure schwimmt auf dem gesättigten Wasser als ölige Schicht. Sie schmeckt sehr sauer; ihr Geruch erinnert zugleich an den der Buttersäure und der Acrylsäure.

Metallderivate der Propionsäure. Propionsaure Salze [4]).

§ 904. Die Propionsäure ist eine einbasische Säure; die neutralen propionsauren Salze haben die Formel:

$$C_6H_5MO_4 = C_6H_5O_3, MO.$$

Die propionsauren Salze sind löslich in Wasser und zum gröss-

---

1) Forster (Journ. für prakt. Chem. LVI. p. 248) erhielt bei einem Versuche, Propionsäure nach Keller's Methode darzustellen, keine Propionsäure, sondern wesentlich Ameisensäure.

2) Strecker (1854), Compt. rend. XXXIX. p. 56; Journ. für prakt. Chem. LXII. p. 442.

3) Böhme, Journ. für prakt. Chem. XLI. p. 278.

4) Gottlieb, a. a. O.; Strecker, Journ. für prakt. Chem. LXII. p. 443; Wrightson, Ann. der Chem. und Pharm. XC. p. 44.

ten Theil krystallisirbar. Beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure entwickeln sie den eigenthümlichen Geruch der Propionsäure.

Mehrere propionsaure Salze zeigen bei ihrer Auflösung in Wasser drehende Bewegungen.

Bei der Destillation der propionsauren Salze mit arseniger Säure, geben dieselben Producte, welche nach Kakodyl (§ 396) riechen.

§ 905. Propionsaures Ammoniak, $C_6H_5(NH_4)O_4$, wird durch wasserfreie Phosphorsäure in Propionitril oder Cyanäthyl (§ 202) verwandelt.

Propionsaures Kali, $C_6H_5KO_4$. Dünne, fettanzufühlende, in Wasser leicht lösliche und zerfliessliche Lamellen (Strecker).

Propionsaures Natron, $C_6H_5NaO_4 + 2HO$ ist eine amorphe, an der Luft getrocknete Masse (Strecker).

Gottlieb erhielt einmal feine glänzende, in Wasser leicht lösliche Nadeln, die eine Verbindung von *essigsaurem* und *propionsaurem Natron*, $C_4H_3NaO_4$, $C_6H_5NaO_4 + 9Aq.$ zu sein scheinen.

Propionsaures Baryt, $C_6H_5BaO_4$, HO krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der wässrigen Lösung in schönen, grossen Säulen, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure noch ein Atom erst bei 100° fortgehendes Wasser enthalten: Die Krystalle lösen sich bei 15° in 1,3 Th. Wasser (Strecker). Die Krystalle gehören dem monoklinoëdrischen Systeme[1]) an. Gewöhnliche Combination ∞P, $\infty P \infty$, $0P$, $+P\infty$, $-P\infty$. Neigung der Flächen $0P : +P\infty = 136^0 4'$; $0P : -P\infty = 136^0 32'$; $\infty P\infty : +P\infty = 133^0$ ungefähr; $\infty P\infty : -P\infty = 133^0 35'$; $\infty P : \infty P = 97^0 30'$; $\infty P\infty : \infty P = 131^0 15'$; $+P\infty : \infty P = 116^0 25'$; $-P\infty : \infty P = 117^0 35'$.

Propionsaurer Kalk, $C_6H_5CaO_4 + HO$ krystallisirt in seidenartigen Flittern oder in schönen, langen Prismen, welche büschelförmig zu Gruppen vereinigt sind. Es erhält sich an der Luft unverändert (Wrightson).

Propionsaures Kupferoxyd, $C_6H_5CuO_4 + HO$ bildet grüne Oktaeder, die sich in Wasser ziemlich leicht lösen und bei freiwilligem Verdunsten leicht krystallisirt erhalten werden können.

---

1) De la Provostaye, Compt. rend. XXV. p. 782.

Die Krystalle gehören dem monoklinoëdrischen Systeme an [1]: $a : b : c : d = 13,09 : 12,96 : 14,82 : 1$. Neigung der Axe zur Brachydiagonale $= 4^0 22'$. $P - \infty : \bar{P}r + \infty = 94^0 22'$; $P - \infty : P + \infty = 93^0 17'$; $P + \infty = 97^0 51'$; $\breve{P}r : \breve{P}r + \infty = 131^0 27'$; $P - \infty : -\frac{P}{2} = 124^0 32'$. Bei 100^0 in einem Strom trockner Luft erhitzt, verliert das Kupfersalz sein Wasser mit einer gewissen Menge von Propionsäure.

Wenn man sodann die Temperatur plötzlich bis zur Rothglühhitze steigert, so geht die Zersetzung schnell unter Entwickelung brennbarer Gase vor sich, die einen Theil des Salzes mit sich fortreissen. Die Producte dieser Destillation sind: eine riechende, aus Propionsäure und einem ölartigen, in Wasser unlöslichen Körper bestehende Flüssigkeit, Kohlensäure und ein Kohlenwasserstoff, ein Rückstand von metallischem Kupfer und Kohle. Es bildet sich kein weisses Sublimat eines Kupferoxydulsalzes, wie es bei der Destillation von essigsaurem und buttersaurem Kupferoxyd der Fall ist (Nicklès).

Propionsaures Bleioxyd, $C_6H_5PbO_4$, PbO, erscheint nach Strecker in Nadeln; nach Frankland und Kolbe trocknet die Lösung dieses Salzes zu einer weissen Masse ein, ohne Krystalle zu geben.

Wenn man nach Nicklès [2] in eine ziemlich concentrirte Lösung von propionsaurem Bleioxyd Chlorbaryum giesst, so erhält man einen reichlichen Niederschlag, der beim Umrühren wieder verschwindet; wenn man mit dem Chlorbaryumzusatze fortfährt, so kommt ein Zeitpunkt, bei welchem sich der entstandene Niederschlag nicht mehr auflöst; wird die filtrirte Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen, so scheidet sich zuerst Chlorblei ab, und darauf sehr schöne, wasserhelle Krystalle, welche dem tetragonalen Systeme anzugehören scheinen. Sie lösen sich leicht in Wasser und drehen sich während des Auflösens im Kreise um. Durch Reagentien verräth sich darin die Gegenwart von Chlor (4,15—3,88 Proc.), Blei (35,96—35,70) und Baryum (24,32—24,2).

---

1) Alth, Ann. der Chemie und Pharm. XCI. p. 178.

2) Nicklès, a. a. O.

Propionsaures Silberoxyd, $C_6 H_5 Ag O_4$. Man verwandelt das propionsaure Natron durch salpetersaures Silberoxyd in das Silbersalz. Der Niederschlag setzt sich beim Erkalten der siedenden Lösung in kleinen Warzen ab, die unter dem Mikroskop als aus kleinen Nadeln bestehend erscheinen. Dieses Salz schwärzt sich nach und nach am Lichte und verändert sich schnell beim Erwärmen; es schmilzt bei höherer Temperatur und zersetzt sich endlich, ohne dabei zu explodiren. Es ist weniger löslich in Wasser, als das Silbersalz.

Eine Verbindung von *essigsaurem* und *propionsaurem Silberoxyd*, $C_4 H_3 Ag O_4$, $C_6 H_5 Ag O_4$ wird erhalten, wenn man ein Gemenge einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit einer Lösung, welche zugleich propionsaures und essigsaures Natron enthält, bis zum Sieden erhitzt. Aus der filtrirten Lösung setzt sich beim Erkalten das Doppelsalz in Gestalt glänzender dendritischer Nadeln ab. Diese Krystalle lassen sich bei 100° trocknen, ohne sich dabei zu verändern; sie schmelzen nicht bei stärkerer Hitze und sind wenig löslich in Wasser; die Lösung wird in der Siedehitze geschwärzt und ein Theil des Silbers reducirt.

Methyl-, Aethyl- und Amylderivate der Propionsäure. Propionsaure Aether.

§ 906. **Propionsaures Aethyloxyd** [1], Metacetonsäureäther, Propionsäureäther, $C_{10} H_{10} O_4 = C_6 H_5 O_3, C_4 H_5 O$. Man erhält diese Verbindung leicht durch Sieden von propionsaurem Silberoxyd mit einem Gemenge von absolutem Alkohol und Schwefelsäure; Wasser scheidet aus dem Product propionsaures Aethyloxyd als leichte Flüssigkeit von angenehmem Obstgeruche ab.

Durch Alkohol wird es schnell in Propionamid und in Alkohol verwandelt.

Propionsaures Amyloxyd [2], $C_{16} H_{16} O_4 = C_6 H_5 O_3, C_{10} H_{11} O$ wird durch Destillation eines Gemenges gleicher Aequivalente von amylschwefelsaurem Kali und propionsaurem Kali dargestellt. Es ist eine klare, wasserhelle, angenehm wie Ananas rie-

---

1) Gottlieb, a. a. O.

2) Wrightson (1854), Ann. der Chem. u. Pharm. XC. p. 45.

chende Flüssigkeit, die sich wenig in Wasser, in allen Verhältnissen aber in Alkohol und Aether löst. Es siedet bei ungefähr 155° C.

Gechlorte und gebromte Derivate der Propionsäure.

§ 907. Die gechlorten und gebromten Derivate der Propionsäure sind bis jetzt noch nicht direct dargestellt worden. Die *Bromitonsäure*, welche § 673 (Bd. II., Seite 148) beschrieben worden ist, hat die Zusammensetzung der zweifach gebromten Propionsäure.

Nitroderivate der Propionsäure.

§ 908. Nitropropionsäure [1]), Nitrometacetonsäure oder Buttersalpetersäure, $C_6 H_5 (N O_4) O_4$. Man stellt diese Säure dar, indem man 10 — 15 Gr. Butyron (§ 1032) in einen langhalsigen Ballon von einem Liter Inhalt bringt, die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt, und hierauf in kleinen Portionen ein fast gleiches Volumen rauchende Salpetersäure zusetzt. Die Reaction tritt sogleich und ohne Stossen ein; wenn sie einmal begonnen, muss sie in der Kälte beendigt werden. Nachdem die Gasentwickelung aufgehört hat, giesst man das Product in eine grosse Menge Wasser; die Nitropropionsäure sammelt sich am Boden des Gefässes an. Wenn man Butyron und Salpetersäure zusammen erhitzt, so ist die Einwirkung so heftig, dass alle Substanz herausgeschleudert werden würde, wenn man nicht sogleich abkühlte.

Die Nitropropionsäure erscheint als gelbes, schweres Oel, das sich wenig in Wasser, in allen Verhältnissen aber in Alkohol löst.

Sie wird selbst bei strenger Kälte nicht fest. Sie riecht aromatisch und schmeckt entschieden süss.

Sie lässt sich leicht entzünden und brennt mit röthlicher Flamme.

§ 909. Die *nitropropionsauren Salze* sind gewöhnlich gelb und krystallisirbar. Mineralsäuren fällen daraus die Nitropropionsäure als Oel. Mit Ausnahme des Ammoniaksalzes, entzünden

---

1) Chancel (1844), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XII. p. 146; Laurent und Chancel, Journ. de Pharm. (3) VII. p. 355; (3) XIII. p. 462.

sie sich sämmtlich bei gelindem Erwärmen unter einer Art von Explosion.

Das *Ammoniaksalz* enthält $C_6 H_4 (N H_4)(N O_4) + 2$ Aq. und ist sublimirbar. Es zersetzt sich von selbst, wenn es in einem verschlossenen Gefässe einige Tage sich selbst überlassen bleibt; es scheint hierbei zwei Producte zu bilden, ein flüssiges und ein bei gewöhnlicher Temperatur gasförmiges. Schwefelwasserstoff zersetzt dieses Salz unter Absatz von Schwefel und Bildung neuer Producte.

Das *Kalisalz*, $C_6 H_4 K (N O_4) O_4 + 2$ Aq. erscheint in schönen gelben Blättchen, wenn man Nitropropionsäure in weingeistiger Kalilösung auflöst. Es verliert sein Krystallwasser (10 Proc.) erst bei 140° und explodirt bei einigen Graden über dieser Temperatur. Es löst sich in 20 Th. Wasser, kaum aber in Alkohol.

Das *Kupfersalz* ist ein schmutzig grüner Niederschlag.

Das *Bleisalz* ist ein gelber Niederschlag.

Das *Silbersalz* enthält $C_6 H_4 Ag (N O_4) O_4 + 2$ Aq. Wenn man eine Auflösung des Kalisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd fällt, so entsteht ein gelber Niederschlag, der sehr wahrscheinlich ein basisches Salz ist, da sich aus demselben beim Kochen mit Wasser, Silberoxyd abscheidet, während ein in rhombischen Tafeln krystallisirendes Salz von der angegebenen Zusammensetzung in Lösung bleibt.

Propionamid.

Zusammensetzung: $C_6 H_7 N O_2 = N H_2 (C_6 H_5 O_2)$.

§ 910. Dieser Körper[1]) bildet sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf propionsaures Aethyloxyd.

Seine Eigenschaften sind noch nicht beschrieben worden.

Beim Erhitzen mit Kalium giebt er Cyankalium, Wasserstoffgas und Kohlenwasserstoffgas.

Mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, verwandelt er sich in Cyanäthyl oder Propionitril (§ 202):

$$C_6 H_7 N O_2 = 2 HO + C_4 H_5 Cy.$$

---

1) Dumas, Malagutti und Leblanc, Compt. rend. XXV. p. 656; Pharm. Centralbl. 1848 p. 121; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 586.

IV. *Die Angelicasäuregruppe.*

§ 911. Diese sehr wenig bekannte Gruppe besteht aus folgenden Gliedern:

Angelylhydrür	$C_{10}H_8O_2$	$= \left.\begin{matrix} C_{10}H_7O_2 \\ H \end{matrix}\right\}$,
Wasserfreie Angelicasäure	$C_{20}H_{14}O_6$	$= \left.\begin{matrix} C_{10}H_7O_2.O \\ C_{10}H_7O_2.O \end{matrix}\right\}$,
Angelicasäurehydrat	$C_{10}H_8O_4$	$= \left.\begin{matrix} C_{10}H_7O_2.O \\ HO \end{matrix}\right\}$.

Die Angelicasäure ist mit der Acrylsäure (§ 525) homolog, unter dem Einflusse von schmelzendem Kalihydrat spaltet sich in der That die Angelicasäure in Essigsäure und Propionsäure, eben so wie die Acrylsäure unter gleichen Bedingungen Essigsäure und Ameisensäure giebt.

A n g e l y l h y d r ü r.

Syn.: Angelicasäurealdehyd.

Zusammensetzung: $C_{10}H_8O_2 = C_{10}H_7O_2, H$.

§ 912. Dieser Körper [1]) scheint einen Bestandtheil des Römisch-Kamillenöls auszumachen. Er ist nicht vollkommen rein dargestellt worden. Beim Erhitzen mit festem Kali entwickelt er Wasserstoff und verwandelt sich in angelicasaures Kali:

$$\underbrace{C_{10}H_8O_2}_{\text{Angelylhydrür.}} + KO, HO = \underbrace{C_{10}H_7O_3, KO}_{\text{Angelicasaures Kali.}} + 2H.$$

§ 913. **Römisch-Kamillenöl.** Das ätherische Oel der römischen Kamille (*Anthemis nobilis*) ist grünlich und von angenehmem Geruche, es beginnt bei ungefähr 160° überzudestilliren, der Siedepunkt steigt aber nach und nach bis auf 180°, ja selbst bis auf 190°; bei letzterer Temperatur bleibt der Siedepunkt constant und mehr als zwei Dritttheile des Oeles gehen bei dieser Temperatur

---

1) Gerhardt (1848), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXIV. p. 96; Journ. für prakt. Chem. XLV. p. 321; Ann. der Chem. u. Pharm. LXVII. p. 235; Pharm. Centralbl. 1848 p. 801; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 718.

über. Gegen das Ende steigert sich die Temperatur bis auf ungefähr 210°, diese Temperaturerhöhung wird aber durch die Gegenwart einer gewissen Menge einer harzigen Substanz und keineswegs durch ein weniger flüchtiges Oel hervorgebracht, das in den letzten Antheilen zurückbliebe. Im Gegentheile kann man mit Hülfe von Kali nachweisen, dass die zuerst und die zuletzt überdestillirenden Antheile dieselben Reactionen geben und folglich aus denselben Bestandtheilen zusammengesetzt sind. Die Siedepunkte beider Portionen liegen einander so nahe, dass sie durch Destillation nicht getrennt werden können.

Die Analyse dreier Antheile des zwischen 200 und 210° aufgefangenen Oeles gab:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	75,57	76,61	76,00
Wasserstoff	10,57	10,66	10,78
Sauerstoff	12,83	13,73	13,22
	100,00	100,00	100,00.

Diese Zusammensetzung scheint einen einzigen Körper anzudeuten, sie gehört aber in der That einem Gemenge eines sauerstoffhaltigen Oeles, welches wahrscheinlich Angelylhydrür ist, eines Kohlenwasserstoffes von der Zusammensetzung des Terpentinöles und einer kleinen Menge Angelicasäure an.

Schwefligsaure Alkalien verbinden sich nicht mit Römisch-Kamillenöl (Bertagnini).

Kalilösung ist auf Kamillenöl ohne Einwirkung. Erhitzt man dieses Oel gelinde mit gepulvertem festen Aetzkali, so gesteht das Ganze zu einer gallertartigen Masse, ohne dass eine Gasentwicklung stattfindet. Wasser scheidet aus dieser Gallerte das ätherische Oel unverändert ab. Anders verhält es sich, wenn man die gallertartige Masse längere Zeit erhitzt, oder wenn man anstatt des festen Kalis eine weingeistige Kalilösung anwendet. Es bildet sich in diesem Falle angelicasaures Kali; bei Anwendung von überschüssigem Kali verwandelt sich das angelicasaure Salz in ein Gemenge von propionsaurem und essigsaurem (siehe § 916). Wenn man in einer Retorte operirt, so condensirt sich zugleich der Kohlenwasserstoff.

Dieser über Kali rectificirte *Kohlenwasserstoff* enthält $C_{20} H_{16}$. Er riecht sehr angenehm nach Citronen und siedet bei 175°. Mit rauchender Schwefelsäure verbindet er sich nicht.

§ 914. Möglicherweise gehört das *Guajacen*[1]) $C_{10}H_8O_2$ hierher; es ist ein leichtes Oel, das bei der trocknen Destillation des Guajakharzes gewonnen wird. Es ist farblos und besitzt einen angenehmen bittermandelähnlichen Geruch. Es siedet bei 118°, seine Dampfdichte = 2,92 = 4 Vol., in flüssiger Gestalt ist sein spec. Gew. 0,871. Es oxydirt sich an der Luft und verwandelt sich in eine in schönen Schuppen krystallisirende Substanz, die vielleicht Angelicasäure ist[2]).

Wasserfreie Angelicasäure.

Zusammensetzung: $C_{20}H_{14}O_6 = C_{10}H_7O_3, C_{10}H_7O_3$.

§ 915. Man erhält diese Säure[3]) durch Behandeln von getrocknetem angelicasaurem Kali (6 Th.) mit Phosphoroxychlorür (1 Th.). Die Reaction geht vor sich, ohne dass man zu erhitzen braucht und man erhält als Product ein riechendes Oel, gemengt mit Kalisalzen von der Zersetzung des Oxychlorürs herrührend. Man entfernt diese Salze, so wie die freie Säure, die während der Reaction entstanden ist, und behandelt die Substanz mit einer schwachen Lösung von kohlensaurem Natron. Man vereinigt die wasserfreie Angelicasäure durch Auflösen in Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung, nachdem sie einige Zeit mit geschmolzenem Chlorcalcium digerirt worden war.

Die wasserfreie Angelicasäure erscheint als farbloses, neutrales Oel, das schwerer ist als Wasser und dessen Geruch mit dem des Säurehydrates keine Analogie darbietet.

In einem Frostgemisch behält es seinen flüssigen Zustand bei.

Durch Wasser wird die wasserfreie Angelicasäure nur schwer gesäuert; sie lässt sich wochenlang unter Wasser aufbewahren, ohne dass sich Krystalle des Hydrates absetzen.

---

1) Deville (1843), Compt. rend. XVII. p. 1143; XIX. p. 134.

2) Vergleiche dagegen: Völckel (1854), Ueber die Producte der Destillation des Guajakharzes, Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIX. p. 346; siehe auch Ebermayer (1854), Journ. für prakt. Chem. LXII. p. 291; Pharm. Centralblatt 1854 p. 689; Knop, ibid. p. 690.

3) Chiozza (1853), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXIX. p. 210; Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXVI. p. 259, Journ. für prakt. Chem. LIX. p. 63; Pharm. Centralbl. 1853 p. 301; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1853 p. 431.

Bei der Destillation geht die wasserfreie Angelicasäure zum grössten Theile bei 280° über. Gegen das Ende der Destillation zeigt die Flüssigkeit einen durchdringenden Geruch, welcher an den der Zersetzungsproducte der Citronensäure erinnert; die Farbe wird allmälig dunkler und in der Retorte bleibt ein kohliger Rückstand. Das Destillat enthält eine ziemliche Menge von Säurehydrat, von welcher ein Theil in dem Halse der Retorte in Gestalt schöner Nadeln verdichtet ist.

Beim Behandeln des Destillates mit einer Lösung von kohlensaurem Natron und Wiederaufnehmen mit Aether erhält man die wasserfreie Säure von Neuem neutral, aber mit einem flüchtigen Liquidum verunreinigt, das durchdringend nach Pfeffermünze riecht.

Concentrirte und siedende Lösungen der ätzenden Alkalien führen die wasserfreie Angelicasäure sogleich in angelicasaures Kali über. Mit etwas Aetzkali erhitzt, nimmt sie eine stark saure Reaction an und entwickelt Dämpfe von Angelicasäurehydrat. Eine wässrige Ammoniaklösung macht sie anfangs butterartig und löst sie endlich ganz auf. Mit Anilin zusammengebracht, erhitzt sie sich; nach einiger Zeit setzen sich aus dem Gemenge Krystalle ab, welche Phenyl-Angelamid (Angelanilid) zu sein scheinen.

§ 915a. Wasserfreie Angelica-Essigsäure[1]), angelicasaures Acetyloxyd oder essigsaures Angelyloxyd, $C_{14}H_{10}O_6 = C_{10}H_7O_3, C_4H_3O_3$. Man erhält diese Säure durch Einwirkenlassen von Acetylchlorür auf angelicasaures Kali. Sie erscheint als ziemlich flüssiges, völlig neutrales, schweres Oel, dessen Geruch an den der wasserfreien Angelicasäure erinnert, in der Wärme aber weit durchdringender ist. Durch Wasser wird sie nur langsam gesäuert, durch die Lösungen der Alkalien wird sie aber leicht aufgelöst und in angelicasaures und essigsaures Kali verwandelt.

Wasserfreie Angelica-Benzoësäure[2]), angelicasaures Benzoyloxyd oder benzoësaures Angelyloxyd, $C_{24}H_{12}O_6 = C_{10}H_7O_3, C_{14}H_5O_3$. Man erhält sie durch gelindes Erhitzen von Benzoylchlorür mit angelicasaurem Kali. Sie ist ein wasserhelles Oel, schwerer als Wasser, etwas weniger flüssig als die wasserfreie Angelicasäure und völlig neutral. Ihr Geruch ist gleich dem der

1) Chiozza (1853), a. a. O.
2) Ebendas.

wasserfreien Angelicasäure, beim Erhitzen giebt sie aber sehr saure Dämpfe von sich. In einem Frostgemisch verdickt sie sich etwas, ohne zu krystallisiren.

Angelicasäure.

Syn.: Sumbulsäure.

Zusammensetzung: $C_{10}H_8O_4 = C_{10}H_7O_3, HO$.

§ 916. Diese Säure [1]) findet sich in der Wurzel von *Angelica Archangelica*, *Imperatoria Ostruthium*, der Sumbul- oder Moschuswurzel und wahrscheinlich in den meisten Umbelliferen. Sie entsteht durch die Einwirkung von Kali auf Kamillenöl (Gerhardt) und auf Imperatorin oder Peucedanin (Wagner).

Man stellt die Angelicasäure auf folgende Weise dar: Man kocht 25 Kilogrammen Angelicawurzel mit 2 Kilogramm Kalkhydrat und mit Wasser aus, seiht durch Leinen unter Auspressen, dampft die braune Flüssigkeit ab, destillirt sie in der Kupferblase mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, übersättigt das mit einem sauren Oel bedeckte, nach Fenchel riechende, trübe und saure Destillat mit Kali, dampft ab, wobei der Fenchelgeruch verschwindet, destillirt den braunen Rückstand wieder mit Schwefelsäure bei nicht zu kalt gehaltenem Kühlrohr, fügt wiederholt kleine Mengen Wasser zum Rückstand und destillirt wieder. Das trübe Destillat wird mehrere Tage lang in die Kälte gestellt, wo sich aus der Flüssigkeit zollange, nadelförmige Krystalle von Angelicasäure absetzen, während Valeriansäure und Essigsäure in Wasser gelöst bleiben. Man wäscht die Krystalle mit wenig Wasser und krystallisirt sie mehrmals aus Wasser um. 50 Kilogr. Wurzel geben 250—340 Gramme reine Säure.

Durch Behandeln des Römisch-Kamillenöls mit Kali erhält man die Angelicasäure schnell und in reichlicher Menge; bei dieser Dar-

1) L. A. Buchner (1843), Repertor. für Pharm. LXXVI. p. 161; Ann. der Chem. u. Pharm. XLII. p. 226; Meyer u. Zenner, ibid. LV. p. 317; Reinsch, Jahrbuch für Pharm. VIII. p. 79; XI. p. 217; XVI. p. 12; Gerhardt, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXIV. p. 96; Journ. für prakt. Chem. XLV. p. 321; Annal. der Chem. und Pharm. LXVII. p. 235; Pharm. Centralbl. 1848 p. 801; R. Wagner (1854), Journ. für prakt. Chem. LXII. p. 281; Pharm. Centralbl. 1854 p. 692.

stellung sind aber gewisse Vorsichtsmassregeln zu beobachten, weil die Angelicasäure selbst unter dem Einfluss von Kali zersetzt wird. Wenn man Römisch-Kamillenöl mit festem Kalihydrat bei gelinder Wärme behandelt, so entsteht eine gallertartige röthliche Masse, aus welcher das Oel sich auf Zusatz von Wasser unverändert wieder abscheidet. Bei fortgesetzter wässriger Erwärmung tritt plötzlich von selbst rasche Temperaturerhöhung und Entwickelung von Wasserstoff ein; wird jetzt die Erwärmung unterbrochen, so geht die Reaction von selbst zu Ende, der in dem Oel enthaltene Kohlenwasserstoff verflüchtigt sich und der Rückstand enthält angelicasaures Kali nebst überschüssigem Kali. Man löst den Rückstand in Wasser, entfernt vermittelst einer Pipette das unangegriffene Oel, und zersetzt die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure. Die Angelicasäure scheidet sich als ein obenauf schwimmendes, schwach gefärbtes Oel aus, das beim Erkalten zu einer schön krystallinischen Masse erstarrt. Wenn man bei dieser Darstellung allen nicht angegriffenen Kohlenstoff durch die Wärme verjagen wollte, so würde man den grössten Theil der Angelicasäure verlieren, da bei Gegenwart von überschüssigem Kali eine Steigerung der Temperatur um wenige Grade hinreicht, die Zersetzung der Angelicasäure in Propionsäure und Essigsäure zu bewirken[1]). 100 Gr. Kamillenöl geben nach diesem Verfahren ungefähr 20 Gr. Angelicasäure.

Sehr vortheilhaft ist zur Darstellung der Angelicasäure weingeistiges Extract der Imperatoriawurzel zu benutzen. Man erhitzt es zu diesem Zwecke einige Zeit mit alkoholischer Kalilösung, lässt erkalten, neutralisirt mit verdünnter Schwefelsäure und destillirt. Aus dem Destillat erhält man die Angelicasäure wie oben angegeben. Der Rückstand in der Retorte enthält Oreoselin (Wagner).

§ 917. Die Angelicasäure krystallisirt in wasserhellen, grossen, langen Säulen und Nadeln und ohne Krystallwasser. Sie besitzt einen sauren, stechenden Geschmack und einen eigenthümlichen, gewürzhaften Geruch. Sie schmilzt bei + 45° und erstarrt beim Erkalten zu einer Krystallmasse. Sie siedet bei 190° und destillirt unverändert über. Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht lös-

---

1) Chiozza (1853), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXIX. p. 435; Journ. für prakt. Chem. LXI. p. 231; Annal. der Chemie und Pharm. LXXXVI. p. 261; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1853 p. 432.

lich in siedendem. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Terpentinöl und fetten Oelen.

Mit überschüssigem Kalj erhitzt, entwickelt sich Wasserstoff und es bildet sich ein Gemenge von essigsaurem und propionsaurem Kali:

$$\underbrace{C_{10}H_8O_4}_{\text{Angelica-säure.}} + 4\,HO = \underbrace{C_4H_4O_4}_{\text{Essig-säure.}} + \underbrace{C_6H_6O_4}_{\text{Propion-säure.}} + 2\,H.$$

Metallderivate der Angelicasäure. Angelicasaure Salze.

§ 918. Die Angelicasäure ist eine einbasische Säure; die Formel der angelicasauren Salze ist

$$C_{10}H_7MO_4 = C_{10}H_7O_3,\ MO.$$

Diese Salze sind im Allgemeinen in Wasser und Alkohol leicht löslich. Mehrere unter ihnen verlieren die Säure schon beim Abdampfen und verwandeln sich dadurch in basische Salze.

§ 919. Angelicasaures Ammoniak. In Wasser und Alkohol lösliches Salz.

Angelicasaures Kali. Glänzende, fettglänzende Blättchen, die sich sehr leicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol lösen.

Angelicasaures Natron. Krystallisirbares, zerfliessliches, in Alkohol lösliches Salz.

Angelicasaurer Kalk, $C_{10}H_7CaO_4 + 2\,Aq$. In Wasser leicht lösliches Salz, krystallisirt in glänzenden Schuppen, die 2 At. oder 10,10 Proc. Wasser enthalten, das bei + 100° fortgeht.

Angelicasaures Kupferoxyd. Bläulichweisser Niederschlag, der sich in vielem Wasser auflöst.

Angelicasaures Eisenoxyd. Fleischrother Niederschlag, der durch Fällen von angelicasauren Alkalien mit Eisenoxydsalzen entsteht.

Angelicasaures Bleioxyd, $C_{10}H_7PbO_4$. Die angelicasauren Alkalien geben mit Bleisalzen einen weissen, in heissem Wasser löslichen Niederschlag; aus der Lösung setzen sich beim Erkalten weisse Warzen ab. Dieses Salz schmilzt bei gelinder Wärme zu

einer halbdurchscheinenden Masse unter Entwickelung von viel Säure.

Wenn man die Lösung dieses Salzes abdampft, so erhält man ein in Schuppen sich absetzendes basisches Salz, während Angelicasäure von den Wasserdämpfen mitfortgerissen wird.

Angelicasaures Silberoxyd, $C_{10}H_7AgO_4$. Die angelicasauren Alkalien geben mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag, der sich in vielem Wasser auflöst und nach einiger Zeit metallisches Silber abscheidet.

Man erhält auch das Silbersalz, wenn man Silberoxyd in einer warmen Lösung von Angelicasäure auflöst, ohne dieselbe jedoch vollständig zu sättigen.

Beim Abdampfen bei gelinder Wärme setzt sich aus der Flüssigkeit das Salz in kleinen, wasserfreien, hellgrauen, in Wasser und Alkohol löslichen Krystallen ab, die sich in Wasser und Alkohol lösen. Beim Abdampfen des vollkommen neutralen Salzes entwickelt sich Säure und man erhält dann beim Erkalten ein in Schuppen krystallisirendes basisches Salz.

Angelicasaures Quecksilber. Die angelicasauren Alkalien fällen Quecksilberchlorid nicht, sie geben aber mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen weissen Niederschlag.

Methyl-, Aethyl ... Derivate der Angelicasäure. Angelicasaure Aether.

§ 920. Angelicasaures Aethyloxyd. Man erhält es nach Reinsch und Ricker, wenn man angelicasaures Natron mit einem Gemenge von 1 Th. concentrirter Schwefelsäure und 2 Th. Alkohol von 94 Proc. destillirt; es geht der Aether in öligen Streifen über. Man trennt ihn durch Kochsalz von der wässrigen Flüssigkeit.

Dieser Aether ist farblos, riecht nach faulen Aepfeln, reizt beim Einathmen zum Husten und erregt heftiges Kopfweh; er schmeckt süsslich brennend aromatisch. Er brennt mit bläulicher Flamme.

V. *Die Bernsteinsäuregruppe.*

§ 922. Die Bernsteinsäureverbindungen sind homolog mit den Oxalsäureverbindungen (§ 137): die Bernsteinsäure scheint für die

Aethyl- und Propionsäuregruppe das nämliche Glied zu sein, das die Oxalsäure für die Wasser- und Ameisensäuregruppe ist. Man kann übrigens Bernsteinsäure erhalten [1]), wenn man das Zersetzungsproduct des salpetrigsauren Aethyloxydes (§ 833), nachdem dasselbe mit Kalk gesättigt worden ist, gähren lässt.

Von denjenigen Gruppen, die sich direct der Bernsteinsäuregruppe anschliessen, sind zu erwähnen Buttersäuregruppe, ferner die Aepfelsäuregruppe. Die Buttersäure lässt sich in der That durch Oxydation, und die Aepfelsäure durch Desoxydation, letztere unter Mitwirkung eines Fermentes in Bernsteinsäure überführen.

Die Hauptglieder der Bernsteinsäuregruppe sind:

Wasserfreie Bernsteinsäure		$C_8 H_4 O_6$,
Bernsteinsäurehydrat		$C_8 H_8 O_8$,
Succinylchlorür		$C_8 H_4 O_4 Cl_2$,
Amide der Bernsteinsäure	Succinamid	$C_8 H_8 N_2 O_4$,
	Succinaminsäure	$C_8 H_7 N O_6$,
	Succinimid	$C_8 H_5 N O_4$.

Vorstehende Verbindungen lassen sich ableiten von den Typen Wasser, Salzsäure und Ammoniak, in welchen der Wasserstoff H_2 durch sein Aequivalent *Succinyl* $C_8 H_4 O_4$ ersetzt worden ist.

Wasserfreie Bernsteinsäure.

Zusammensetzung: $C_8 H_4 O_6$.

§ 923. Dieser Körper [2]) wird durch ein- oder zweimalige Destillation von Bernsteinsäurehydrat mit trockner Phosphorsäure erhalten; man stellt ihn auch dar, wenn man Bernsteinsäurehydrat wenigstens 10 Mal für sich destillirt, und das Wasser jedes Mal, das sich in der Vorlage über der Säure befindet, durch Fliesspapier aufsaugen lässt.

---

1) Nach Vorwerk (Journ. für prakt. Pharm. XIX. p. 265) soll sich in dem schwarzen Rückstand bei der Darstellung des ölbildenden Gases aus Alkohol und Schwefelsäure, Bernsteinsäure befinden.

2) D'Arcet (1835), Ann. de Chim. et de Phys. LVIII. p. 282; Poggend. Annal. XXXVI. p. 80; Journ. für prakt. Chem. III. p. 212; Gerhardt und Chiozza, Compt. rend. XXXVI. p. 1050; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVII. p. 290; Journ. für prakt. Chem. LIX. p. 449; Pharm. Centralbl. 1853 p. 483; Liebig und Kopp's Jahresber. 1853 p. 394.

Man beobachtet endlich die Bildung von wasserfreier Bernsteinsäure beim Erhitzen von Bernsteinsäurehydrat mit Phosphorsuperchlorid:

$$\underbrace{C_8H_4O_6, 2HO}_{\text{Bernsteinsäure-hydrat.}} + PCl_5 = \underbrace{C_8H_4O_6}_{\text{Wasserfreie Bernsteinsäure.}} + PCl_3O_2 + 2HCl.$$

Die wasserfreie Bernsteinsäure ist weniger löslich in Wasser als das Bernsteinsäurehydrat, dagegen löst sie sich in Alkohol leichter auf.

Wenn man diese Säure in siedendem Wasser löst, so nimmt sie von Neuem 2 At. Wasser auf und verwandelt sich in das Hydrat.

Trocknes Ammoniakgas erhitzt sich stark mit dieser Säure; es bildet sich dabei Wasser und Succinimid:

$$\underbrace{C_8H_4O_6}_{\text{Wasserfreie Bernsteinsäure.}} + NH_3 = 2HO + \underbrace{C_8H_5NO_4}_{\text{Succinimid.}}.$$

Phosphorsuperchlorid verwandelt die wasserfreie Bernsteinsäure in Succinylchlorür und in Phosphoroxylchlorür (Phosphorylchlorür):

$$\underbrace{C_8H_4O_6}_{\text{Wasserfreie Bernsteinsäure.}} + PCl_5 = \underbrace{C_8H_4O_4Cl_2}_{\text{Succinylchlorür.}} + PCl_3O_2.$$

Beim Behandeln von bernsteinsaurem Natron mit Benzoylchlorür erhält man nicht wasserfreie Bernstein-Benzoesäure, sondern ein Gemenge von wasserfreier Bernsteinsäure und wasserfreier Benzoesäure.

Bernsteinsäure.

Zusammensetzung: $C_8H_6O_8 = C_8H_4O_6, 2HO$.

§ 924. Diese Säure wird schon 1550 von Agricola als eine salzartige Substanz erwähnt, welche durch Destillation des Bernsteins erhalten werden kann. Dass das sogenannte *flüchtige Bernsteinsalz* eine Säure sei, erkannte schon Lemery (1675); dessen saure Natur bewiesen Barchusen (1696), Boulduc (1699) und Boerhaave (1732). Berzelius ermittelte die Zusammensetzung der Bernsteinsäure [1]).

---

1) Berzelius, Ann. de Chim. XCIV. p. 187; Lecanu und Serbat, Journ.

Man erhielt zuerst die Bernsteinsäure durch trockne Destillation des Bernsteins; es scheint jedoch, dass diese Säure schon fertig gebildet im Bernstein vorkommt, da nach älteren Versuchen von Gehler und Funke[1]) beim Behandeln des Bernsteinpulvers mit siedendem Wasser oder Alkohol eine gewisse Menge Bernsteinsäure erhalten wird. Nach Lecanu und Serbat giebt auch der Terpentin bei der trocknen Destillation Bernsteinsäure.

Zwenger[2]) fand die Bernsteinsäure als saures Kalisalz in dem Kraut und den Stengeln des Wermuths. Der Giftlattich (*Lactuca virosa*) scheint ebenfalls Bernsteinsäure zu enthalten[3]).

Nach Heintz findet sich die Bernsteinsäure im Thierreiche in dem flüssigen Inhalt von Echinococcenbälgen (Hydatidenbälgen).

Die Bernsteinsäure bildet sich bei verschiedenen chemischen Reactionen. Sie entsteht durch längere Zeit fortgesetzte Einwirkung von Salpetersäure auf Fettsubstanzen wie Margarinsäure, Wallrath, Wachs[4]) etc. Dessaignes[5]) führte durch Salpetersäure die Buttersäure in Bernsteinsäure über:

$$\underbrace{C_8H_8O_4}_{\text{Buttersäure.}} + 6\,O = \underbrace{C_8H_6O_8}_{\text{Bernsteinsäure.}} + 2\,HO.$$

Beim Sieden von Santonin mit concentrirter Salpetersäure scheint sich ebenfalls nach Heldt[6]) Salpetersäure zu bilden. Piria und Dessaignes endlich haben durch Gährung Asparagin und äpfelsauren Kalk in Bernsteinsäure übergeführt[7]).

---

de Pharm. VIII. p. 541; IX. p. 89; Ann. de Chim. et de Phys. XXI. p. 328; Liebig und Wöhler, Poggend. Ann. XVIII. p. 162; D'Arcet, a. a. O.

1) Funke, Archiv der Pharm. VII. p. 181.

2) Zwenger, Ann. der Chem. und Pharm. XLVIII. p. 122. Nach Luck (ibid. LIV. p. 112) ist die Säure des Wermuths von der Bernsteinsäure verschieden.

3) Köhnke, Arch. der Pharm. XXXIX. p. 153.

4) Bromeis, Ann. der Chem. und Pharm. XXXV. p. 90; Sthamer, ibid. XLIII. p. 346; Radcliff, ibid. XLIII. p. 349; Ronalds, ibid. XLIII. p. 356; Sacc, ibid. LI. p. 229.

5) Dessaignes (1850), Compt. rend. XXX. p. 50; Ann. der Chem. und Pharm. LXXIV. p. 361; Journ. f. prakt. Chem. XLIX. p. 405; LI. p. 463; Pharm. Centralbl. 1850 p. 236; Liebig und Kopp's Jahresber. 1850 p. 377.

6) Heldt, Ann. der Chem. und Pharm. LXIII. p. 40.

7) Piria, Compt. rend. XIX. p. 576; Dessaignes, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXV. p. 253; Ann. der Chem. u. Pharm. LXX. p. 102; Journ. f. prakt.

$$\underbrace{C_8H_6N_2O_6}_{\text{Asparagin.}} + 6\,HO - 4\,O = \underbrace{C_8H_6O_8}_{\text{Bernsteinsäure.}} + NH_3$$

$$\underbrace{C_8H_6O_{10}}_{\text{Aepfelsäure.}} - 2\,O = \underbrace{C_8H_6O_8}_{\text{Bernsteinsäure.}}$$

Die Bernsteinsäure bildet sich auch bei der Gährung der Emulsion süsser Mandeln, der Erbsen, Haselnüsse, Eicheln u. s. w.; die Bildung derselben ist wahrscheinlich durch die Gegenwart von Aepfelsäure oder Asparagin in diesen Pflanzentheilen bedingt.

Aus dem Bernstein stellt man die Bernsteinsäure durch trockne Destillation dar; das wässrige Product enthält Bernsteinsäure gemengt mit brenzlichen Substanzen, die man so viel als möglich mittelst eines befeuchteten Filters entfernt; die letzten Spuren von öligen Körpern entfernt man durch Chlorgas oder durch Salpetersäure. Die Flüssigkeit wird durch Abdampfen concentrirt.

Nach Döpping[1]) giebt der Bernstein eine grössere Ausbeute an Bernsteinsäure, wenn man denselben vorher mit siedender Salpetersäure behandelt.

Will man die Bernsteinsäure aus Fettsubstanzen darstellen, so muss man die Einwirkung der Salpetersäure auf dieselben erschöpfen und sodann die Flüssigkeit zum Krystallisiren abdampfen. Diese Methode ist aber langwierig und zeitraubend.

Die vortheilhafteste Darstellungsart der Bernsteinsäure besteht nach Dessaignes darin, äpfelsauren Kalk mit faulem Käse gähren zu lassen. Liebig giebt folgende Verhältnisse an[2]): Man rührt $1^1/_2$ Kilogramme äpfelsauren Kalk, so wie man denselben nach zwei- bis dreimaligem Auswaschen aus dem ausgepressten Vogelbeersaft erhält, mit 5 Litern Wasser von 40° in einem steinzeugenen oder irdenen Topfe zu einem Brei an, und versetzt diese Mischung mit 120 Grammen faulem Käse, der mit Wasser vorher zu einer Emulsion zerrieben wurde. Die Gährung ist in kurzer Zeit an einem 30—40° warmen Orte in 5—6 Tagen beendigt. (Bei einem Versuche, bei welchem $7^1/_2$ Kilogr. äpfelsaurer Kalk angewendet worden waren,

---

Chem. XLVI. p. 380; Pharm. Centralblatt 1849 p. 188; Liebig und Kopp's Jahresber. 1849 p. 303.

1) Döpping, Ann. der Chem. und Pharm. XLIX. p. 350.

2) Liebig (1849), Ann. der Chem. u. Pharm. LXX. p. 104 u. 363; Pharm. Centralbl. 1849 p. 570 und 742; Liebig und Kopp's Jahresber. 1849 p. 304.

war die Gährung schon nach vier Tagen vorbei.) Die gebildete Verbindung von bernsteinsaurem und kohlensaurem Kalk wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt, dann noch eine der hierzu verbrauchten gleiche Menge verdünnter Schwefelsäure hinzugesetzt, die Mischung zum Sieden erhitzt, bis die körnige Beschaffenheit des festen Salzes verschwunden ist, und durch einen leinenen Spitzbeutel filtrirt. Die Flüssigkeit enthält zweifach bernsteinsauren Kalk und Bernsteinsäure. Sie wird bis zur Bildung einer Krystallkruste abgedampft, concentrirte Schwefelsäure zugesetzt, bis sich kein schwefelsaurer Kalk mehr niederschlägt. Die mit Wasser verdünnte und abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Krystallisation gebracht und die erhaltene Bernsteinsäure durch Umkrystallisiren und Behandeln mit etwas Thierkohle gereinigt. Durch Behandeln mit Alkohol oder durch Sublimation befreit man sie von Spuren von schwefelsaurem Kalk.

$1^1/_2$ Kilogr. äpfelsaurer Kalk gaben Liebig 450—480 Gramme vollkommen weisse Bernsteinsäure.

Vorstehendes Verfahren liefert um so mehr Bernsteinsäure, je langsamer und ruhiger die Gährung vor sich geht, weshalb der Wärmegrad bei der Gährung und die Quantität von Hefe oder von faulem Käse eine gewisse Grenze nicht überschreiten darf. 125 Kubikcentimeter Bierhefe auf 500 Gr. trocknen äpfelsauren Kalk und 3 Liter Wasser sind ein gutes Verhältniss. Die Bildung der Bernsteinsäure ist mit Bildung von Kohlensäure und Essigsäure begleitet. Die Entwickelung von Wasserstoff muss verhütet verden, indem sie einen anderen Gährungsprocess anzeigt, in welchem entweder gar keine Bernsteinsäure gebildet, oder die gebildete zerstört und in Buttersäure übergeführt wird. Bei einer Darstellung aus $9^1/_2$ Kilogr. äpfelsaurem Kalk gewann Liebig auf diese Weise 800 — 900 Gr. Buttersäure. Bei dieser zweiten Gährungsphase bildet sich auch ein ölartiges, nach Borsdorfer Aepfeln riechendes Fermentoleum (§ 535, Bd. I., Seite 889).

§ 925. Die Bernsteinsäure krystallisirt in wasserhellen, dem monoklinoedrischen Systeme angehörigen Säulen; sie erscheint gewöhnlich in rhombischen oder hexagonalen Tafeln [1]). Die Krystalle

---

1) Funke's Atlas der physiol. Chem. Taf. I. Fig. 4.

bleiben an der Luft unverändert, besitzen einen sauren Geschmack, aber keinen Geruch.

Sie ist löslich in Wasser, leichter in der Wärme als in der Kälte; nach Lecanu und Serbat braucht sie zu ihrer Lösung 5 Th. Wasser von 16°, 2,2 Th. Wasser von 100°. Sie ist weniger löslich in Alkohol, kaum löslich in Aether.

Sie schmilzt bei 180°, dampft aber schon vor dem Schmelzen; sie siedet bei 235° und zersetzt sich dabei in Wasser und in wasserfreie Bernsteinsäure.

Durch siedende Salpetersäure wird die Bernsteinsäure nicht verändert; mit Dämpfen von wasserfreier Schwefelsäure verbindet sie sich zu Bernsteinschwefelsäure. Durch Chromsäurelösung findet keine Zersetzung statt.

Chlor ist ohne Einwirkung; ein Gemenge von Salzsäure und chlorsaurem Kali greift sie ebenfalls nicht an. Phosphorchlorid verwandelt die Bernsteinsäure in wasserfreie Säure, Salzsäure und Phosphoroxychlorür.

Mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure gemischt und destillirt, giebt die Bernsteinsäure Essigsäure (Trommsdorff). Beim Schmelzen mit überschüssigem Kalihydrat bildet sich oxalsaures Salz, sowie ein Kohlenwasserstoff (Liebig und Wöhler).

Metallderivate der Bernsteinsäure. Bernsteinsaure Salze.

§ 926. Die Bernsteinsäure ist eine zweibasische Säure und bildet folgende Salze:

Neutrale bernsteinsaure Salze $C_8 H_4 M_2 O_8 = C_8 H_4 O_6, 2\,MO$,

Saure bernsteinsaure Salze $C_8 H_5 M\ O_8 = C_8 H_4 O_6, \left.\begin{matrix} MO \\ HO \end{matrix}\right\}$.

Sie bildet ferner einige basische Salze.

Die bernsteinsauren Alkalien sind in Wasser löslich; mit Eisenoxydsalzen bilden sie einen rothbraunen Niederschlag.

Die meisten bernsteinsauren Salze vertragen eine Temperatur von 200°. Wenn man sie mit zweifach phosphorsaurem oder zweifach schwefelsaurem Natron destillirt, so geben sie ein Sublimat von wasserfreier Bernsteinsäure.

Die Zusammensetzung der bernsteinsauren Salze ist besonders von Döpping und Fehling ermittelt worden [1].

§ 927. Bernsteinsaurer Ammoniak.

α) Das *neutrale Salz*, $C_8 H_4 (N H_4)_2 O_8$. Durch Uebersättigen der Bernsteinsäure mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit und Verdunsten der Flüssigkeit in einer lufthaltigen Glocke über Kalk, erhält man in Wasser und Alkohol leicht lösliche sechsseitige Säulen von der angegebenen Zusammensetzung. Sie verlieren an der Luft Ammoniak. Ihre Lösung löst Ammoniumplatinchlorid und Kaliumplatinchlorid auf (Döpping).

Das neutrale bernsteinsaure Ammoniak bildet sich auch bei der Fäulniss des Asparagin (Piria).

Bei der Destillation entwickelt es Ammoniak und giebt sodann Wasser und Succinimid.

β) Das *saure Salz*, $C_8 H_5 (N H_4) O_8$ bildet sich beim Abdampfen des vorstehenden Salzes in der Wärme. Es bildet sauer reagirende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle.

Die Krystalle des zweifach bernsteinsauren Ammoniaks gehören dem triklinoedrischen Systeme an [2]. Gewöhnliche Combination $0P . {'\bar{P},} \infty . {,\bar{P}'} \infty . \infty \bar{P} \infty . \infty \breve{P} \infty . \infty P,'$. Neigung der Flächen $0P : \infty \bar{P} \infty = 91^0 53'$; $0P : {,\bar{P}'} \infty = 151^0 7$; $\infty \bar{P} \infty : \infty \breve{P} \infty = 100^0 15'$; $\infty \bar{P} \infty : {'\bar{P},} \infty = 119^0 53'$; $\infty \bar{P} \infty : {,\bar{P}'} \infty = 117^0$; $\infty \breve{P} \infty : \infty P', = 135^0 46'$.

Bernsteinsaures Kali. α) Das *neutrale Salz*, $C_8 H_4 K_2 O_8 + 4 Aq$. Wenn man eine Weinsäurelösung mit kohlensaurem Kali neutralisirt und die Flüssigkeit abdampft, so erstarrt das Salz gewöhnlich in verworrenen, zerfliesslichen, in Alkohol löslichen und in Aether unlöslichen Krystallen. Bei 100° verlieren sie ihre 4 At. Krystallwasser.

β) Das *saure Salz*, $C_8 H_5 K O_8$ soll in dem Wermuth enthalten sein.

Wenn man eine gewogene Menge von Bernsteinsäure mit koh-

---

1) Döpping, Ann. der Chem. und Pharm. XLVII. p. 253; Fehling, ibid. XLIX. p. 154.

2) Brooke, Annals of Philos. XXII. p. 286.

lensaurem Kali sättigt und sodann noch eine gleiche Menge Säure zusetzt, so erhält man beim Abdampfen des Gemenges durchsichtige, sauer reagirende, sechsseitige Säulen, die an der Luft etwas verwittern. Sie sind leicht löslich in Wasser und Alkohol und verlieren all ihr Krystallwasser bei 100°.

γ) Das *übersaure Salz*, $C_8 H_5 K O_8$, $C_8 H_6 O_8 + 3$ Aq. (?). Wenn man in der Wärme 1 Th. Bernsteinsäure mit kohlensaurem Kali sättigt und sodann noch 3 Th. Bernsteinsäure hinzusetzt, so krystallisirt beim Erkalten ein übersaures Salz, bald wasserfrei, bald mit 9,65 Th. Krystallwasser heraus (Fehling).

Bernsteinsaures Natron. α) Das *neutrale Salz*, $C_8 H_4 Na_2 O_8 + 12$ Aq. Beim Sättigen von kohlensaurem Natron mit Bernsteinsäure und Abdampfen der Lösung erhält man luftbeständige, schiefe, rhombische Säulen, welche sich sehr leicht in Wasser und Alkohol lösen, nicht auf Pflanzenpapier reagiren und bei 100° 40 Proc. Krystallwasser verlieren.

β) Das *saure Salz*, $C_8 H_5 Na O_8 + 6$ Aq. Wenn man 1 Th. Bernsteinsäure mit kohlensaurem Natron neutralisirt und sodann noch 1 Th. Bernsteinsäure hinzusetzt, so erhält man gewöhnlich beim Abdampfen sauer reagirende, etwas verwitternde Säuren, welche 27,8 Proc. = 6 At. Wasser enthalten. Diese Krystalle verlieren bei 100° vollständig ihr Krystallwasser. Sie gehören dem triklinoedrischen Systeme an [1]). Gewöhnliche Combination $OP : \infty\, 'P$ $\infty\, P'. \infty\, \breve{P}\, \infty. m\breve{P}\, \infty$. Neigung der Flächen $OP : \infty\, 'P = 128°$; $OP : m\breve{P}\, \infty = 169°\, 55'$; $OP : \infty\, \breve{P}\, \infty = 140°\, 50'$; $\infty\, '\acute{P}$; $\infty\, \breve{P}\, \infty = 117°\, 6'$; $\infty\, '\bar{P} : m\, ,P'\, n = 115°\, 8$; $\infty\, \breve{P}\, \infty =$ $m'\, ,\bar{P}\, n = 108°\, 7'$.

Seltner erhält man verworrene, nicht efflorescirende Krystalle, welche nur 20,4 Proc. = 4 At. Wasser enthalten. Beim Wiederauflösen in Wasser geben diese Krystalle von Neuem das vorstehende Salz.

Es lässt sich weder bernsteinsaures Natron-Ammoniak, noch bernsteinsaures Natron-Kali darstellen.

Bernsteinsaurer Baryt, $C_8 H_4 Ba_2 O_8$ (bei 200°). Neu-

---

1) Brooke, a. a. O.

trales bernsteinsaures Natron giebt mit Chlorbaryum einen weissen, krystallinischen Niederschlag, der sich wenig in Wasser, leicht dagegen in Essigsäure, verdünnter Salzsäure und Salpetersäure löst. Er ist unlöslich in Ammoniak und Alkohol.

Döpping konnte nicht das saure Barytsalz darstellen; wenn man wässrige Lösungen von Bernsteinsäure und essigsaurem Baryt mit einander zur Trockne verdampft und den Rückstand mit Alkohol behandelt, so bleibt nur neutraler, bernsteinsaurer Baryt zurück.

Bernsteinsaurer Strontian, $C_8 H_4 Sr_2 O_8$ (bei 200°). Dieses Salz bildet sich beim Mischen eines löslichen Strontiansalzes mit neutralem bernsteinsaurem Natron als weisses Pulver. Es ist unlöslich in Alkohol, wenig löslich in Wasser. Aus der wässrigen Lösung scheidet es sich beim Abdampfen im krystallinischen Zustande aus. Es löst sich in Essigsäure und Bernsteinsäure; aus der Lösung in Bernsteinsäure scheidet es sich beim Abdampfen krystallisirt aus.

Bernsteinsaurer Kalk. α) Das *neutrale Salz*, $C_8 H_4 Ca_2 O_8 + 6$ Aq. und 2 Aq. Wenn man eine mittelconcentrirte Lösung von Chlorcalcium mit bernsteinsaurem Natron mischt, so entsteht keine Trübung. Beim ruhigen Stehen setzen sich aber daraus nadelförmige Krystalle ab, die neutral sind, sich in Wasser und Essigsäure wenig, in Alkohol nicht, leicht dagegen in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure lösen. Diese Krystalle verlieren bei 120° 25,7 Proc. = 6 At. Krystallwasser.

Wendet man Siedehitze an, so setzt sich der bernsteinsaure Kalk in feinen Nadeln ab, die nur 10,3 Proc. = 2 At. Krystallwasser enthalten.

Bernsteinsaurer Kalk oder ein Gemenge von Bernsteinsäure mit Kalk giebt bei der Destillation eine braune Flüssigkeit von stark brenzlichem Geruche; bei mehrmaliger vorsichtiger Destillation bei 120° condensirt sich in der Vorlage eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, die zum grössten Theil den unangenehmen Geruch des rohen Productes verloren hat. D'Arcet giebt dieser Flüssigkeit den Namen *Succinon;* die Analysen dieser Körper stimmen aber nicht hinreichend, um eine Formel ableiten zu können.

β) Das *saure Salz,* $C_6 H_5 Ca O_8 + 2$ Aq. Der krystallisirte neutrale bernsteinsaure Kalk löst sich leicht in Bernsteinsäure zu zweifach bernsteinsaurem Kalk auf; die Lösung bildet beim Ab-

dampfen sauer reagirende, in Wasser wenig lösliche Prismen, die durch Alkohol getrübt und in das neutrale Salz übergeführt werden. Das saure Salz zersetzt sich auch beim Erhitzen bis auf 150°.

Bernsteinsaure Magnesia. α) Das *neutrale Salz*, $C_8 H_4 Mg_2 O_8 + 12$ Aq. Prismatische Krystalle, die durch Auflösen von kohlensaurer Magnesia in Bernsteinsäure erhalten werden. Bei 130° ist das Salz vollkommen trocken. Es ist leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol. Seine wässrige Lösung scheint bei starkem Abdampfen Krystalle zu bilden, welche weniger Krystallwasser enthalten (Fehling).

β) Das *basische Salz*, $C_8 H_4 Mg_2 O_8$, 4 MgO, HO bei 100° (?). Weisser, pulverförmiger Niederschlag, der durch Ammoniak in der Lösung des vorigen Salzes entsteht.

Bernsteinsaures Magnesia-Kali, $C_8 H_4 K Mg O_8 + 5$ Aq. Wenn man eine wässrige Lösung von Bernsteinsäure mit kohlensaurer Magnesia sättigt, eine der angewendeten gleiche Menge Säure hinzusetzt und das Ganze mit kohlensaurem Kali neutralisirt, so erhält man beim Abdampfen der Flüssigkeit schöne sechsseitige Doppelpyramiden, die sich leicht in Wasser lösen, sich an der Luft nicht verändern und neutral sind. Das in der Hitze vom Krystallwasser befreite Salz zieht aus der Luft Feuchtigkeit an.

§ 928. Bernsteinsaures Zinkoxyd, $C_8 H_4 Zn_2 O_8$ bei 200°. Wenn man frisch gefälltes kohlensaures Zinkoxyd nach und nach in eine siedende Lösung von Bernsteinsäure (im Ueberschusse genommen) einträgt, so setzt sich das bernsteinsaure Zinkoxyd als weisses, krystallinisches Pulver ab. Das lufttrockne Salz verliert bei 100° nur etwas hygroskopisches Wasser; oberhalb dieser Temperatur findet kein Gewichtsverlust statt. Es ist sehr wenig löslich in Wasser und in Bernsteinsäure, leicht löslich dagegen in Mineralsäuren, Essigsäure, Ammoniak und Kali. In Alkohol ist es unlöslich.

Chlorzink wird durch bernsteinsaures Natron nicht gefällt.

Bernsteinsaures Kadmiumoxyd. Kohlensaures Kadmiumoxyd löst sich leicht in einer wässrigen Bernsteinsäurelösung auf; die Flüssigkeit giebt beim Abdampfen concentrisch gruppirte Prismen, die sich leicht in Wasser lösen. Dieses Salz scheint durch Alkohol in zwei andere Salze zersetzt zu werden (John).

Bernsteinsaures Kobaltoxydul. Bernsteinsaure Alka-

lien bewirken nur in concentrirten Kobaltoxydullösungen einen pfirsichblüthrothen, wenig löslichen Niederschlag.

Bernsteinsaures Nickeloxydul, $C_8H_4Ni_2O_8 + 8$ Aq. Aus der blassgrünen Lösung von Nickeloxydulhydrat in erwärmter Bernsteinsäurelösung setzen sich beim Abdampfen über Schwefelsäure grüne Wärzchen ab. Dieses Salz ist löslich in Wasser, Essigsäure und Ammoniak, unlöslich aber in Alkohol. Bei 130° verliert es 29,15 Proc. = 8 At. Krystallwasser.

Bernsteinsaures Kupferoxyd, $C_8H_4Cu_2O_8$ bei 200°. Frisch gefälltes kohlensaures Kupferoxyd giebt mit einer überschüssigen siedenden Lösung von Bernsteinsäure bernsteinsaures Kupferoxyd in Form eines bläulich grünen krystallinischen Pulvers, welches bei 100° nur einige Procente hygroskopisches Wasser verliert; oberhalb dieser Temperatur erleidet das Salz keinen Gewichtsverlust. Es ist wenig löslich in Wasser und Bernsteinsäure, leichter löslich in Essigsäure, unlöslich in Alkohol und Aether.

Bernsteinsaures Eisen. α) Das *Eisenoxydulsalz*. Die bernsteinsauren Alkalien bewirken in den Eisenoxydulsalzen einen grüngrauen Niederschlag, der sich an der Luft oxydirt und sich in Wasser wenig löst. In wässriger Bernsteinsäurelösung ist es leichter löslich. Der Niederschlag löst sich auch zum Theil in Ammoniak und in Ammoniaksalzen.

β) Das *Eisenoxydsalz*. Die bernsteinsauren Alkalien geben mit Eisenchlorid einen hellbraunrothen, gallertartigen Niederschlag, der sich nicht in kaltem, und sehr wenig in heissem Wasser löst. Er ist ein basisches Salz und scheint zu enthalten ($2\ C_8H_4fe_2O_4$, $2\ feO$ bei 200°). Wenn man vor dem Fällen des Eisenchlorids mit dem bernsteinsauren Salz, essigsaures Natron zusetzt, so ist der Niederschlag nicht gallertartig, sondern erscheint als hellziegelrothes Pulver, das durch reines Wasser gallertartig wird. Der Niederschlag löst sich in Essigsäure, Bernsteinsäure und Mineralsäuren.

Beim Behandeln mit Ammoniak scheint sich ein noch basischeres Salz zu bilden.

Bernsteinsaures Manganoxydul, $C_8H_4Mn_2O_8 + 8$ Aq. Eine Lösung von kohlensaurem Manganoxydul in wässriger Bernsteinsäure giebt durchscheinende, amethystfarbene, neutrale, an der Luft unveränderliche rhombische Prismen oder vierseitige Tafeln, welche bei 100° 29,5 Proc. = 8 At. Krystallwasser enthalten.

Bernsteinsaures Chromoxydul, $C_8H_4Cr_2O_8 + 2Aq$. Bernsteinsaures Natron erzeugt in Chromchlorür einen scharlachrothen Niederschlag von bernsteinsaurem Chromoxydul.

Bernsteinsaures Chromoxyd hat nicht erhalten werden können.

Bernsteinsaures Uran-(Uranyl-)oxyd. α) Das *neutrale Salz*, $C_8H_4(U_2O_2)_2O_8 + 2$ Aq. wird erhalten, wenn man eine Lösung von 4 Th. krystallisirtem salpetersauren Uranyloxyd mit 1 Th. Bernsteinsäure zur Trockne verdampft und den Rückstand mit etwas Wasser wäscht. Man kann auch eine Lösung von salpetersaurem Uranyloxyd mit einer Lösung von zweifach bernsteinsaurem Natron mischen; das bernsteinsaure Uranyloxyd scheidet sich beim Abdampfen krystallinisch aus. Es ist ein hellgelbes, in Wasser sehr wenig, in Alkohol nicht lösliches Salz, das seine beiden Atome Wasser erst zwischen 230—240° verliert. Siedendes Wasser zieht daraus die Bernsteinsäure aus.

β) Das *Uranyloxyd-Kalisalz*, $2\,C_8H_4(U_2O_2)_2O_8, C_8H_4K_2O_8 + 2$ Aq. wird durch Abdampfen einer Lösung von salpetersaurem Uranyloxyd mit überschüssigem neutralen bernsteinsauren Kali erhalten; es setzt sich als hellgelber Niederschlag ab, den man durch Waschen mit Alkohol reinigt. Man kann auch salpetersaures Uranyloxyd mit Aetzkali fällen, den Niederschlag gut auswaschen und ihn mit überschüssiger Bernsteinsäure digeriren; der anfänglich gallertartige Niederschlag zieht sich zusammen und wird hellgelb; man dampft zur Trockne ab und wäscht mit heissem Alkohol. Das Uranyloxyd-Kalisalz ist in Wasser löslich, zersetzt sich aber durch fortgesetztes Auswaschen in bernsteinsaures Kali, das sich auflöst und in unlösliches, basisches, bernsteinsaures Uranyloxyd. Es verliert nur 2 Proc. Wasser = 2 At. Krystallwasser bei 220°.

γ) Das *Uranyloxyd-Natronsalz*, $2\,C_8H_4(U_2O_2)_2O_8, C_8H_4Na_2O_8 + 2$ Aq. wird wie die Kaliverbindung erhalten.

Bernsteinsaures Antimonoxyd. Die Bernsteinsäure löst frisch gefälltes Antimonoxyd nur in sehr kleiner Menge auf.

§ 929. Bernsteinsaures Bleioxyd. α) Das *neutrale Salz*, $C_8H_4Pb_2O_8$ bei 100°. Eine Lösung von neutralem bernsteinsauren Natron bewirkt in einer Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd einen weissen, pulverförmigen Niederschlag, der krystallinisch wird, wenn man warme Lösungen anwendet. Dieses Product ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich aber in verdünnter

Salpetersäure und Kali. Dasselbe Salz erhält man durch Fällen in der Wärme von Bernsteinsäure mit basisch essigsaurem Bleioxyd.

β) Das *basische Salz*, 2 $C_8 H_4 Pb_2 O_8$, 2 Pb O. Bernsteinsaures Natron bewirkt in basisch essigsaurem Bleioxyd einen pflasterähnlichen Niederschlag, der sich, so lange er warm ist, an die Wände des Gefässes anlegt, in der Kälte aber brüchig wird.

Dieses basische Salz lässt sich auf folgende Weise auch krystallinisch erhalten: man bringt eine siedende Lösung von neutralem bernsteinsauren Ammoniak in kleinen Portionen in eine siedende, concentrirte Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd, bis der weisse Niederschlag sich nicht mehr auflöst; die sich selbst überlassene Flüssigkeit setzt nach einigen Tagen wenige rosettenförmige Krystalle (a) ab, welche bei 230° nur eine Spur Wasser unter Gelbwerden verlieren; ein anderes Mal erhält man auf diese Weise Krystalle (b), welche bei 100° 1,99 Proc. Wasser verlieren. Wenn man neutrales bernsteinsaures Kali oder Natron mit einer mittelstarken Lösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd fällt, und durch Decantiren die über dem pflasterähnlichen Niederschlag befindliche Flüssigkeit entfernt, so setzt die in einem verschlossenen Gefässe hingestellte Flüssigkeit ziemlich grosse Krystalle (c) ab, welche bei 150° 3,35 Proc. Wasser verlieren.

Die Zusammensetzung dieses basischen Salzes ist:

	Döpping.	*Fehling.*			*Theorie.*
	bei 130°.	(a)	(b) über Schwefelsäure getrocknet.	(c) lufttrocken.	Trocknes Salz.
Kohlenstoff	—	10,71	10,79	9,71	11,01
Wasserstoff	—	0,83	1,19	1,21	0,91
Bleioxyd	76,97	78,33	76,78	75,60	77,07.

Fehling nimmt für diese Salze verschiedene Formeln an. Er giebt dem Salz (a) die Formel $C_8 H_3 Pb_3 O_8$. Es wäre demnach neutrales bernsteinsaures Salz, in welchem 3 At. Wasserstoff durch 3 At. Blei ersetzt worden sind. Es wäre von Interesse, diesen Gegenstand von Neuem zu untersuchen.

γ) Das *basische Salz*, $C_8 H_4 Pb_2 O_8$, 4 Pb O (bei 200°). Beim Behandeln von neutralem, bernsteinsauren Bleioxyd mit überschüssigem Ammoniak erhält man ein weisses, in Wasser unlösliches, in Kali und verdünnter Salpetersäure leicht lösliches Pulver.

Bernsteinsaures Silberoxyd, $C_8 H_4 Ag_2 O_8$. Bernstein-

saures Natron fällt salpetersaures Silberoxyd, nicht aber schwefelsaures. Der Niederschlag ist weiss, nicht krystallinisch, sehr wenig löslich in Wasser und Essigsäure, leicht löslich in verdünnter Salpetersäure und in Ammoniak. Er färbt sich schon bei 150°. Durch Chlorgas wird er sogleich zersetzt. Bei 100° in Wasserstoffgas erhitzt, färbt er sich citronengelb und zugleich sublimirt Bernsteinsäure; der Rückstand ist bernsteinsaures Silberoxydul [1]).

Bernsteinsaures Quecksilber. *α*) Das *Oxydulsalz*. Bernsteinsaure Alkalien fällen salpetersaures Quecksilberoxydul weiss; der Niederschlag ist mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gemischt; er ist unlöslich in Wasser, Bernsteinsäure und Alkohol, leicht löslich in Salpetersäure.

β) Das *Quecksilberoxydsalz*. Quecksilberchlorid wird durch bernsteinsaures Natron nicht gefällt; wenn man das Gemenge der Lösungen beider Salze abdampft, so erhält man feine Nadeln, die ein Doppelsalz zu sein scheinen. Essigsaures Quecksilberoxyd wird durch bernsteinsaures Natron weiss gefällt. Wenn man frisch gefälltes Quecksilberoxyd mit einer wässrigen Bernsteinsäurelösung kocht, so verwandelt es sich zum Theil in ein weisses Pulver, welches ein basisches Salz zu sein scheint.

Methyl- und Aethylderivate der Bernsteinsäure. Bernsteinsäureäther.

§ 930. Die bernsteinsauren Aether sind bernsteinsaure Salze, in welchen das Metall durch Methyl oder Aethyl ersetzt worden ist:

Bernsteinsaures Methyloxyd $C_{12}H_{10}O_6 = C_8H_4O_6, 2\,C_2H_3O$,

Bernsteinsaures Aethyloxyd $C_{16}H_{18}O_8 = C_8H_4O_6, 2\,C_4H_5O$.

§ 931. Bernsteinsaures Methyloxyd [2]), $C_{12}H_{10}O_6$. Zur Darstellung dieser Verbindung löst man Bernsteinsäure in Holzgeist und leitet durch die erwärmte Flüssigkeit Salzsäuregas; man verjagt hierauf den grösseren Theil der Salzsäure im Wasserbad, trennt das bernsteinsaure Methyloxyd durch Zusatz von Wasser, schüttelt den Aether erst mit Wasser, welches etwas kohlensaures

---

1) Wöhler, Ann. der Chem. und Pharm. XXX. p. 4.

2) Fehling (1844), Ann. der Chem. und Pharm. XLIX. p. 195.

Natron gelöst enthält, sodann mit reinem Wasser, trocknet ihn über Chlorcalcium und rectificirt ihn.

Das bernsteinsaure Methyloxyd bildet eine krystallinische Masse, welche bei 20° schmilzt und etwas unter 16° fest wird. Es ist kaum löslich in Wasser, löslich aber in Alkohol und Aether; es siedet bei 198°. Sein spec. Gewicht = 1,179 bei 20°; seine Dampfdichte = 5,29.

§ 932. Bernsteinsaures Aethyloxyd oder Bernsteinsäureäther[1]), $C_{16}H_{14}O_8$. Man destillirt ein Gemisch von 10 Th. Bernsteinsäure, 20 Th. Alkohol und 5 Th. concentrirter Salzsäure; das so erhaltene Oel wird durch Rectification über Bleioxyd gereinigt.

Man kann auch eben so wie bei der Darstellung des bernsteinsauren Methyloxydes einen Strom trocknes salzsaures Gas durch eine Lösung von Bernsteinsäure in absoluten Alkohol leiten; das Product wird ähnlich gereinigt, wie beim bernsteinsauren Methyloxyd angegeben ist.

Den Bernsteinsäureäther erhält man endlich auch, indem man Bernsteinsäure in einer tubulirten Retorte bis nahe zu ihrem Verdampfungspunkte erhitzt und dann tropfenweise Alkohol zuströmen lässt (Gaultier de Claubry).

Der Bernsteinsäureäther ist ein in Wasser wenig lösliches Oel von 1,036 spec. Gewicht; es siedet bei 214° und brennt mit gelber Flamme. Seine Dampfdichte = 6,22.

§ 933. Wenn man nach Fehling den Bernsteinsäureäther mit Kalium oder Natrium zusammenbringt, so entwickelt sich Wasserstoff, und wenn das Metall in hinreichender Quantität angewendet worden ist, bildet sich beim Erkalten eine dunkelgelbe zähe Substanz. Durch Zusatz von Wasser und schnelles Erhitzen bis zum Sieden, erhält man eine klare, gelbe Flüssigkeit, worauf eine Oelschicht schwimmt, die beim Erkalten zu einer breiartigen Masse erstarrt. Man trennt sie durch ein Filter; die durchlaufende Flüssigkeit reagirt alkalisch und enthält bernsteinsaures Kali. Man krystallisirt die Masse aus siedendem Alkohol um und erhält sie dadurch

1) D'Arcet (1836), Ann. de Chim. et de Phys. LVIII. p. 291; Fehling, a. a. O.; Cahours, Ann. de Chim. et de Phys. IX. p. 206; Ann. der Chem. und Pharm. XXXVII. p. 294; Journ. für prakt. Chem. XXX. p. 244.

weiss und sammtartig. 100 Th. Aether gaben beim Behandeln mit Kalium 5—10 Th. des krystallinischen Productes.

Diese Substanz schmilzt bei 133° und verflüchtigt sich vollständig bei 206°. Sie ist wenig löslich in kaltem Alkohol, in allen Verhältnissen löslich in Aether.

Bei der Analyse gab sie Zahlen, welche mit der Formel $C_{12}H_8O_6$ übereinstimmen, d. h. mit der Zusammensetzung von wasserfreier Bernsteinsäure, in welcher 1 At. Wasserstoff durch Aethyl ersetzt worden ist: $C_8 H_3 (C_4 H_5) O_6$.

Mit Kali erhitzt, bildet sie Alkohol und bernsteinsaures Kali:

$$C_{12} H_8 O_6 + 2 (KO, HO) = \underbrace{C_4 H_6 O_2}_{\text{Alkohol.}} + \underbrace{C_8 H_4 K_2 O_8}_{\text{Bernsteinsaures Kali.}}.$$

Mit Ammoniak bildet sie einen hellgelben, in Nadeln krystallisirenden Körper.

§ 934. Uebergechlortes bernsteinsaures Aethyloxyd [1]) oder übergechlorter Bernsteinsäureäther, $C_{16} Cl_{14} O_8$. Man erhält diesen Aether, indem man durch Bernsteinsäureäther Chlorgas leitet; dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, erstarrt die Flüssigkeit bald zu einer Krystallmasse, die man zwischen Fliesspapier auspresst und aus Aether umkrystallisirt. Das Product ist schneeweiss und krystallisirt in kleinen Nadeln. Es schmilzt zwischen 115 und 120°.

Cahours nimmt in diesem Körper nur 13 At. Chlor und 1 At. Wasserstoff an; es ist aber nach Laurent wahrscheinlich, dass dieser Körper keinen Wasserstoff enthält, und dass das bei der Analyse erhaltene Wasser von einer kleinen Menge einer fremden Substanz herrührt. Die Resultate der Analyse sind:

	Cahours.	*Theorie.*
Kohlenstoff	15,25	14,5
Wasserstoff	0,67	,,
Chlor	74,25	74,7
Sauerstoff	9,83	10,8.

1) Cahours (1843), Ann. de Chim. et de Phys. (3) IX. p. 206; Ann. der Chem. und Pharm. XLVII. p. 294; Journ. für prakt. Chem. XXX. p. 244; Malaguti, Annal. de Chim. et de Phys. XVI. p. 66; Gerhardt, Compt. rend. des trav. de Chim. 1846 p. 107; 1848 p. 277 und 291; Laurent, Compt. rend. XXXV. p. 381.

Die Umwandelungen des Chlorsuccinäthers lassen sich sehr gut erklären, wenn man in dieser Verbindung keinen Wasserstoff annimmt. Er ist nach dieser Annahme eine Verbindung von übergechlorter wasserfreier Bernsteinsäure mit übergechlortem Aethyloxyd:

Uebergechlortes bernsteinsaures Aethyloxyd $C_8 Cl_4 O_6, \left.\begin{matrix} C_4 Cl_5 O \\ C_4 Cl_5 O \end{matrix}\right\}$.

Bei der Destillation von übergechlortem Bernsteinsäureäther, entwickelt sich Kohlensäure und es geht ein schweres Oel über, welches Trichloracetylchlorür (übergechlortes Aldehyd), Kohlensesquichlorür, so wie eine dritte chlorhaltige Flüssigkeit (*Chlorsuccid* von Malaguti [1]), welches die Formel $C_6 Cl_4 O_2$ zu haben scheint, enthält. Das Trichloracetylchlorür und das Kohlensesquichlorür rühren jedenfalls von dem übergechlorten Aethyloxyd her:

Uebergechlortes Acetyloxyd $\left.\begin{matrix} C_4 Cl_5 O \\ C_4 Cl_5 O \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} C_4 Cl_6 \text{ Kohlensesquichlorür,} \\ C_4 Cl_4 O_2 \text{ Trichloracetylchlorür.} \end{matrix}\right.$

Die Kohlensäure und die dritte chlorhaltige Flüssigkeit rühren von der übergechlorten wasserfreien Bernsteinsäure her:

Uebergechlorte wasserfreie Bernsteinsäure $C_8 Cl_4 O_6 = \left\{\begin{matrix} C_2 O_4 \text{ Kohlensäure,} \\ C_6 Cl_4 O_2 \text{ Chlorhaltige Flüssigkeit.} \end{matrix}\right.$

Vorstehende Reaction erklärt auch das Verhalten des übergechlorten Bernsteinsäureäthers zu Kali und Alkohol. Beim Erhitzen dieses Aethers mit Kalilauge findet heftige Reaction statt, der Aether verschwindet und es bildet sich Chlorkalium, kohlensaures Kali, ameisensaures Kali, so wie das Kalisalz einer chlorhaltigen Säure (*Chlorsuccinsäure* von Malaguti), welche $C_6 H Cl_3 O_4$ zu enthalten scheint. Letztere bildet sich jedenfalls aus den Elementen der übergechlorten wasserfreien Bernsteinsäure, während die Ameisensäure von einer secundären Zersetzung der Trichloracethylsäure herrührt, die sich anfangs bei der Umwandelung des übergechlorten Aethyloxydes bildet.

Alkohol löst den gechlorten Bernsteinsäureäther in der Wärme

1) Diese gechlorte Flüssigkeit scheint das der Chlorsuccinsäure entsprechende Chlorür zu sein:

Chlorsuccid $\left.\begin{matrix} C_6 Cl_3 O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}$,

Chlorsuccinsäure $\left.\begin{matrix} C_6 Cl_3 O_2 O \\ H O \end{matrix}\right\}$.

unter Zersetzung auf; Wasser schlägt aus seiner weingeistigen, salzsäurehaltigen Lösung ein ölartiges Gemenge nieder, welches kohlensaures Aethyloxyd, trichloressigsaures Aethyloxyd und wahrscheinlich auch die Aethylverbindung der bei der Einwirkung von Kali entstehenden chlorhaltigen Säure enthält.

Wenn man trocknes Ammoniakgas über Chlorbernsteinsäureäther leitet, so erhitzt sich die Masse beträchtlich, und das Product giebt beim Behandeln mit Aether an denselben ein Gemenge von Trichloracetamid und einem chlorhaltigen Ammoniaksalz (*chlorazosuccinsaures Ammoniak*, § 946) ab. Das Trichloracetamid rührt von den Elementen des übergechlorten Aethyloxydes, das Chlorsuccinimid von den Elementen der übergechlorten wasserfreien Bernsteinsäure her.

§ 935. Chlorsuccinsäure [1]), $C_6 H Cl_3 O_4$ (?). Diese Säure bildet sich durch Umwandelung des übergechlorten bernsteinsauren Aethyloxydes. Letztere Verbindung bildet bei der Einwirkung von Kali neben anderen Producten das Kalisalz der Chlorsuccinsäure, und bei der Einwirkung von Alkohol, den Aether der nämlichen Säure.

Zur Darstellung der Chlorsuccinsäure verfährt man nach Malaguti auf folgende Weise: Man löst in der Wärme Chlorsuccinsäureäther in Alkohol auf und setzt zu der Lösung einige Stückchen Kali; bald tritt eine lebhafte Reaction ein, wobei die Masse sich erwärmt und ins Sieden geräth. Man rührt das Gemisch um und setzt etwas Wasser hinzu; ausserdem würde die Masse sich schwärzen und die Operation misslingen. Nach beendigter Reaction ist das Product vollständig löslich in Wasser; man setzt überschüssige Salzsäure hinzu und dampft ab. Bald scheidet sich am Boden der Schale ein bernsteingelbes Oel ab, das man mit einer Pipette herausnimmt und es in Wasser löst. Man dampft die Lösung ab, damit das Oel von Neuem abgeschieden werde; man löst das Oel in reinem Wasser und wiederholt dieses Auflösen und Abdampfen, bis die über dem

---

1) Malaguti (1846), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XVI. p. 67,72 und 82. Gerhardt hielt früher die Chlorsuccinsäure für Trichlorpropionsäure $C_6 H_3 Cl_3 O_4$, mit Cahours von der Annahme ausgehend, dass der Chlorsuccinsäureäther noch Wasserstoff enthalte; diese Formel ist aber nicht zulässig, wenn dieser Aether übergechlort ist.

niedergeschlagenen Oele befindliche wässrige Flüssigkeit durch salpetersaures Silberoxyd nicht mehr getrübt wird.

Man bringt sodann das Oel über Schwefelsäure unter den Recipienten einer Luftpumpe; nach einigen Tagen krystallisirt es und scheidet etwas Chlorkalium aus. Man nimmt die Krystalle mit etwas absolutem Alkohol auf, decantirt schnell und bringt die Flüssigkeit in den leeren Raum. Diese Flüssigkeit beginnt bald zu krystallisiren, aber die Krystalle sind noch mit einer fetten Substanz imprägnirt, die man durch Pressen entfernt; um sie vollkommen rein zu haben, werden sie wiederholt in Alkohol gelöst und ausgepresst. Durch diese Operationen verliert man einen grossen Theil der Substanz.

Die Chlorsuccinsäure ist ausserordentlich sauer und bringt auf der Zunge einen weissen Flecken hervor. Sie schmilzt bei 60°; bei 75° verbreitet sie Dämpfe, welche sich auf kalten Körpern zu seideglänzenden, sehr zarten Prismen verdichten. Beim Erkalten erstarrt die geschmolzene Säure zu einer farblosen strahligen Masse.

Die Analyse der geschmolzenen Säure gab folgende Resultate:

	Malaguti[1].			*Theorie.*
Kohlenstoff	21,20	21,42	21,12	20,51
Wasserstoff	1,25	1,28	1,25	0,57
Chlor	63,00	,,	63,13	60,67
Sauerstoff	,,	,,	,,	18,25
				100,00.

Die selbst mit Ammoniak gesättigte Lösung der Chlorsuccinsäure fällt Metalllösungen nicht.

Das *Ammoniaksalz* krystallisirt in asbestähnlichen Fasern.

Das *Silbersalz* scheint C_6 Ag Cl_3 O_4 + Aq. zu enthalten. Die verdünnte Lösung der Chlorsuccinsäure wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht getrübt; ist sie aber concentrirt, so entsteht sogleich ein krystallinischer Brei, aus stark glänzenden kleinen Prismen bestehend, die in der Kälte wenig, in der Wärme aber desto stärker vom Lichte verändert werden.

1) Malaguti giebt der Chlorsuccinsäure die Formel C_8 H_2 Cl_3 O_3, die allerdings besser mit den Analysen stimmt, nicht aber die Bildung dieser Verbindung erklärt.

Die Analyse des im leeren Raume getrockneten Silbersalzes gab:

	Malaguti [1].		Theorie.
Kohlenstoff	12,60	12,82	12,34
Wasserstoff	0,56	0,53	0,34
Silber	39,09	39,47	36,53.

Wenn die von uns angenommene Formel der Chlorsuccinsäure richtig ist, so repräsentirt dieser Körper dreifach gechlorte Acrylsäure.

Gechlorte Derivate der Bernsteinsäure.

§ 936. Unter den Zersetzungsproducten der citronensauren Alkalien durch Chlor findet sich auch ein Oel, welches durch Kali in ein der *Ueberchlorsuccinsäure* $C_8 H_2 Cl_4 O_8 = C_8 Cl_4 O_6, 2 HO$ entsprechendes Salz übergeführt wird (vergl. § 647, Bd. II., S. 118).

Schwefelsaure Derivate der Bernsteinsäure [2].

§ 937. Bernsteinschwefelsäure, Sulfosuccinsäure, $C_8 H_6 S_2 O_{14} + 2$ Aq. $= C_8 H_6 O_8, 2 SO_3 + 2$ Aq. Wenn man Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure zu Bernsteinsäure leitet, die sich in einem abgekühlten Ballon befinden, so bildet sich unter starker Erhitzung eine braune, durchsichtige, zähe Masse, die man einige Stunden bei 40 - 50° stehen lässt und hierauf in Wasser löst. Die Lösung wird mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt, der ausgewaschene Niederschlag durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, und das Filtrat im leeren Raume über Schwefelsäure verdunstet. Es setzen sich aus der syrupdicken Flüssigkeit warzenförmige Krystalle von stark saurem Geschmack ab, die sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen, und sich beim Erwärmen schnell unter Zurücklassung von Kohle zersetzen. Die Bernsteinschwefelsäure sättigt die Metalloxyde vollkommen und greift selbst die essigsauren Salze an.

Die Krystalle ziehen Feuchtigkeit aus der Luft an. Ihre wässrige Lösung zersetzt sich beim Abdampfen im Wasserbade zum Theil.

---

1) Die Formel Malaguti's ist $C_6 H Ag Cl_2 O_3$.

2) Fehling (1841), Ann. der Chem. und Pharm. XXXVIII. p. 285; XLIX. p. 203.

§ 938. Die Bernsteinschwefelsäure ist eine dreibasische Säure; ihre Neutralsalze enthalten 3 Atome Metall.

Das *neutrale Ammoniaksalz* enthält $C_8 H_3 (NH_4)_3 S_2 O_{14} + 2$ Aq. Man erhält es, wenn man die syrupdicke Lösung der Säure mit Ammoniak unter eine Glocke bringt. Nach einiger Zeit erstarrt die Flüssigkeit durch Bildung von Nadeln zu einer Krystallmasse, die Lakmus schwach röthet.

Das *neutrale Salz*, $C_8 H_3 K_3 S_2 O_{14} + 3$ Aq. wird durch Sättigen der Bernsteinschwefelsäure mit kohlensaurem Kali, bis die Flüssigkeit vollkommen neutral ist oder nur noch wenig alkalisch reagirt, dargestellt; durch Abdampfen der Flüssigkeit im leeren Raume bis zur Syrupsconsistenz erhält man nach einigen Tagen eine kleine Menge sehr zerfliesslicher Krystalle; auf Zusatz von etwas Säure zur Flüssigkeit aber, erstarrt dieselbe bald zu einem Krystallbrei. Dieses Salz ist unlöslich in absolutem Alkohol; es enthält 3 At. Wasser, von welchen 1 At. beim Trocknen im leeren Raume entweicht, während die übrigen zwei Atome erst in der Wärme fortgehen.

Das *saure Kalisalz*, $C_8 H_4 K_2 S_2 O_{14} + 4$ Aq. wird durch Zusatz von Bernsteinschwefelsäure zu dem vorigen erhalten. Es ist leicht löslich in Wasser und reagirt sauer.

Das *Natronsalz* wird durch Zersetzen des Barytsalzes mit überschüssigem schwefelsaurem Natron, Abdampfen zur Trockne und Behandeln des Rückstandes mit Alkohol, der das Natronsalz auflöst, dargestellt. Dieses Salz ist leicht löslich in Wasser.

Das *Barytsalz*, $C_8 H_3 Ba_3 S_2 O_{14}$ (bei 100°) ist ein weisser Niederschlag, den man durch Zersetzen eines bernsteinschwefelsauren Alkalis mit einem Barytsalz darstellt. Es ist leicht löslich in Salzsäure und Salpetersäure. Es löst sich auch leicht in Bernsteinschwefelsäure; aus der Lösung setzen sich im leeren Raume Krystalle eines wahrscheinlich sauren Salzes ab.

Das *Kalksalz* enthält $C_8 H_4 Ca_2 S_2 O_{14}$ (bei 100°). Die Bernsteinschwefelsäure löst kohlensauren Kalk leicht auf, die Lösung ist aber sauer und krystallisirt nicht. Das eingetrocknete Salz hat die angegebene Zusammensetzung.

Das *Magnesiasalz* ist nicht krystallisirbar.

Das *Mangan-*, *Eisen-*, *Kobalt-*, *Nickel-* und *Kupfersalz*

scheinen löslich zu sein; wenigstens werden die Lösungen dieser Metalle durch bersteinschwefelsaures Natron nicht gefällt.

Das *neutrale Bleisalz*, $C_8 H_3 Pb_3 S_2 O_{14} + 4$ Aq. ist ein weisser Niederschlag, den man mit neutralem essigsauren Bleioxyd und einem löslichen bernsteinschwefelsauren Salze darstellt.

Durch die Einwirkung von Ammoniak auf das neutrale Salz erhält man ein *basisches Salz*, $C_8 H_3 Pb_3 S_2 O_{14}$, Pb O (bei 100°).

Das *Silbersalz* ist ein weisser Niederschlag, der sich durch doppelte Zersetzung von salpetersaurem Silberoxyd und bernsteinschwefelsaurem Ammoniak bildet. Es zersetzt sich beim Auswaschen und färbt sich dabei dunkelgrün.

Succinylchlorür.

Zusammensetzung: $C_8 H_4 O_4 Cl_2$.

§ 939. Man erhält diese Verbindung[1]), wenn man wasserfreie Phosphorsäure mit einer äquivalenten Menge Phosphorchlorid destillirt; es geht Phosphoroxychlorür über und bei höherer Temperatur Succinylchlorür. Um letzteres rein zu erhalten, darf man nur die zwischen 180 und 195° übergehenden Antheile auffangen, sie nochmals rectificiren und abermals nur das auffangen, was bei 190° übergeht. Die unterhalb dieser Temperatur übergehende Flüssigkeit enthält gewöhnlich noch Spuren von Phosphoroxychlorür, und der zwischen 190 und 200° übergehende Theil wasserfreie Bernsteinsäure.

Das Succinylchlorür ist ein rauchendes, das Licht stark brechendes Oel von 1,39 spec. Gewicht bei 19°, dessen Geruch an feuchtes Stroh erinnert. Es siedet bei 190° ungefähr; bei der jedesmaligen Rectification zersetzt sich stets eine kleine Menge der Substanz und hinterlässt einen geringen Kohlenrückstand.

An der feuchten Luft geht es schnell in schöne Krystalle von Bernsteinsäure über. In starkem Ammoniak löst es sich sogleich unter Wärmeentwickelung auf. Absoluter Alkohol erhitzt sich mit

---

1) Gerhardt und Chiozza (1853), Compt. rend. XXXVI. p. 1052; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVII. p. 290; Journ. für prakt. Chem. LIX. p. 449; Pharm. Centralbl. 1853 p. 483; Liebig und Kopp's Jahresber. 1853 p. 394.

dem Succinylchlorür heftig und bildet Salzsäure und bernsteinsaures Aethyloxyd. Durch Anilin wird es in Succinanilid verwandelt.

Amide der Bernsteinsäure.

§ 939 a. Die Amide der Bernsteinsäure enthalten die Elemente des bernsteinsauren Ammoniaks minus Wasser:

Succinamid $C_8H_8N_2O_4 = \underbrace{C_8H_4(NH_4)_2O_8}_{\text{Neutraler bernsteinsaurer Ammoniak.}} - 4\,HO,$

Succinaminsäure $C_8H_7NO_6 = \underbrace{C_8H_5(NH_4)O_8}_{\text{Saurer bernsteinsaurer Ammoniak.}} - 2\,HO,$

Succinimid $C_8H_5NO_4 = \underbrace{C_8H_5(NH_4)O_8}_{\text{Saurer bernsteinsaurer Ammoniak.}} - 4\,HO.$

Ausser diesen Amiden kennt man noch die Anilide oder Phenyl-Amide der Bernsteinsäure, welche die Elemente von bernsteinsaurem Anilin (Phenyl-Ammoniak), minus Wasser enthalten.

§ 940. Succinamid [1]), $C_8H_8N_2O_4$. Wenn man ein Gemenge von bernsteinsaurem Aethyloxyd mit dem doppelten Volumen Ammoniakflüssigkeit hinstellt, so erhält man farblose und körnige Krystalle von Succinamid, sowie Alkohol:

$$\underbrace{C_{16}H_{14}O_4}_{\text{Bernsteinsäureäther.}} + 2\,NH_3 = \underbrace{C_8H_8N_2O_4}_{\text{Succinamid.}} + 2\,\underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol.}}$$

Diese Krystalle sind fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in siedendem; ihre Lösung fällt Metallsalze nicht. Sie sind unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Aetzende Alkalien entwickeln daraus Ammoniak.

Beim Erhitzen schmilzt das Succinamid, entwickelt Ammoniak und verwandelt sich in Succinimid:

$$\underbrace{C_8H_8N_2O_4}_{\text{Succinamid.}} = NH_3 + \underbrace{C_8H_7NO_4}_{\text{Succinimid.}}$$

---

1) Fehling (1844), Ann. der Chem. und Pharm. XLIX. p. 196.

In Salpetersäure gelöst und einem Strom Stickoxydgas ausgesetzt, verwandelt sich das Succinamid in Bernsteinsäure, Wasser und Stickstoff:

$$\underbrace{C_8H_8N_2O_4}_{\text{Succinamid.}} + 2\,NO_3 = \underbrace{C_8H_6O_8}_{\text{Bernsteinsäure.}} + 2\,HO + 2\,N_2.$$

§ 940 a. Trisuccinamid [1], $C_{24}H_{12}N_2O_{12} = N_2(C_8H_4O_4)_3$. Zur Darstellung dieser Verbindung lässt man ein Molekül Succinylchlorür, das in dem doppelten Volumen wasserfreien Aether aufgelöst worden ist, auf zwei Moleküle Succinimid-Silberoxyd einwirken. Die Reaction findet sogleich statt und es entwickelt sich so viel Wärme, um den Aether zu verflüchtigen.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\Cl_2\end{matrix}\right\}}_{\text{Succinylchlorür.}} + \underbrace{2\,N\left\{\begin{matrix}C_8H_4O_4\\Ag\end{matrix}\right.}_{\text{Succinimid-Silberoxyd.}} = \underbrace{2\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}}_{\text{Chlorsilber.}} + \underbrace{N_2\left\{\begin{matrix}C_8H_4O_4\\C_8H_4O_4\\C_8H_4O_4.\end{matrix}\right.}_{\text{Trisuccinamid.}}$$

Das Trisuccinamid krystallisirt aus Aether in kleinen, dreieckigen Schuppen oder länglichen Prismen, die zuweilen regelmässig gekreuzt sind und viel Glanz zeigen. Es schmilzt bei ungefähr 83°. Es ist wenig löslich in Aether. Wässriger Alkohol löst es leicht auf unter Bildung von Succinimid.

§ 941. Diphenyl-Succinamid [2], Succinanilid, $C_{32}H_{16}N_2O_4 = C_8H_6(C_{12}H_5)_2N_2O_{14}$. Beim Ausziehen des Productes der Einwirkung von Bernsteinsäure auf trocknes Anilin mit siedendem Wasser, bleibt ein unlöslicher Körper. Dieser Körper ist das Succinanilid; er bildet sich auch bei der Einwirkung von Succinylchlorür auf Anilin.

Das Succinanilid löst sich leicht in siedendem Alkohol und scheidet sich aus der Lösung in kleinen Nadeln ab, welche unter dem Mikroskop wie Haarbüschel erscheinen. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether. Schmelzpunkt 220°. Unter dem Einflusse schmelzenden Kalis entwickelt das Succinanilid Anilin.

---

1) Gerhardt und Chiozza (1854), noch nicht mitgetheilt.

2) Laurent und Gerhardt (1848), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXIV. p. 179; Ann. der Chemie und Pharm. LXVIII. p. 31; Pharm. Centralblatt 1849 p. 71; Liebig und Kopp's Jahresber. 1847-48 p. 603.

§ 942. Succinaminsäure, $C_8H_7NO_6$. Diese Säure[1]) ist nicht isolirt dargestellt worden und nur als Silbersalz bekannt.

Das *Silbersalz*, $C_8H_6AgNO_6$ wird erhalten, indem man Succinimid-Silberoxyd längere Zeit mit Wasser sieden lässt, zu welchem man einige Tropfen Ammoniak gesetzt hat. Man erhält beim Abdampfen kleine, glänzende, rhombische Prismen.

Dieses Salz ist in Wasser leichter löslich als das Succinimid-Silberoxyd. Beim schnellen Erhitzen in einer Schale explodirt es nicht wie jene Verbindung.

Wenn man succinaminsaures Silberoxyd durch Salzsäure zersetzt, so giebt die filtrirte Lösung beim Verdampfen Krystalle von Succinimid; diese Lösung wird durch Platinchlorid nicht gefällt.

Es liesse sich das succinaminsaure Silberoxyd als Succinimid-Silberoxydhydrat betrachten, aber letztere Verbindung explodirt beim Erhitzen, was bei der letzteren nicht der Fall ist.

§ 943. Phenyl-Succinaminsäure, Succinanilsäure, $C_{20}H_{11}NO_6 = C_8H_6(C_{12}H_5)NO_6$. Um diese Verbindung[2]) darzustellen, löst man Succinanil (§ 948) in verdünntem siedenden Ammoniak, zu welchem man etwas Alkohol gesetzt hat; lässt einige Zeit kochen, um den Alkohol zu verjagen, und neutralisirt mit Salpetersäure. Sie setzt sich beim Erkalten in länglichen Schuppen ab, die man durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt.

Die Succinanilsäure ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in heissem; die Lösung röthet Lakmus. Sie schmilzt beim Erwärmen; bei höherer Temperatur zersetzt sie sich in Wasser und in sublimirendes Succinanil. Sie löst sich in Ammoniak und Kali; beim vorsichtigen Schmelzen mit Kali entwickelt sie Anilin.

Die *succinanilsauren Salze* lassen sich leicht darstellen.

Das *Ammoniaksalz* krystallisirt undeutlich und löst sich ziemlich leicht in Wasser. Seine Lösung fällt Chlorcalcium nicht. Sie trübt kaum Chlorbaryum; sind die Flüssigkeiten verdünnt, so entsteht kein Niederschlag.

Das *Silbersalz*, $C_{20}H_{10}AgNO_6$ erscheint beim Mischen von

1) Laurent und Gerhardt (1849), Compt. rend. des trav. de Chim. 1849 p. 111 u. a. a. O.

2) Laurent und Gerhardt (1848), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXIV. p. 179 und a. a. O.

succinanilsaurem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd als weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Das succinanilsaure Ammoniak fällt Kupferoxydsalze hellblau, Eisenoxydulsalze weisslichgelb.

§ 944. Succinimid [1]) oder Bisuccinamid, $C_8H_5NO_4 + 2\,Aq$. Leitet man Ammoniakgas über wasserfreie Bernsteinsäure, so findet beträchtliche Wasserbildung und Temperaturerhöhung statt; die Substanz schmilzt und verflüchtigt sich, wobei sie sich in Succinimid umwandelt:

$$\underbrace{C_8H_4O_6}_{\text{Wasserfreie Bernsteinsäure}} + NH_3 = \underbrace{C_8H_5NO_4}_{\text{Succinimid.}} + 2\,HO.$$

Das einfachste Verfahren, Succinimid darzustellen, besteht darin, eine Bernsteinsäurelösung mit Ammoniak zu neutralisiren, die Flüssigkeit zur Trockne zu verdampfen und den Rückstand der Destillation zu unterwerfen. Ammoniak und Wasser entwickeln sich zuerst, Succinimid und etwas Bernsteinsäure gehen zuletzt über. Man reinigt das Product durch Umkrystallisiren.

Das Succinimid krystallisirt in zu rhombischen Tafeln entscheitelten rhombischen Oktaedern. Krystallsystem rhombisch. Gewöhnliche Combination O P. P mit der vorherrschenden Fläche O P; Neigung von O P : P = 125°, von ∞ P : ∞ P = 113° ungefähr. Sie enthalten 2 At. Krystallwasser, das sie nach und nach an der Luft verlieren und undurchsichtig werden. Sie haben folglich die Zusammensetzung der Succinaminsäure; man könnte sie selbst als diese Säure bildend betrachten, da sie Lakmus etwas röthen, sie lassen sich aber aus einer concentrirten Kalilösung umkrystallisiren, ohne dass Verbindung stattfindet.

Das Succinimid ist leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, wenig löslich in Aether. Es schmilzt bei 210°.

Kali entwickelt daraus nur in der Wärme Ammoniak. Eine mit Baryt gemischte wässrige Lösung von Succinimid verliert nicht allen Baryt durch Kohlensäure. Eine siedende Lösung von Succinimid greift kohlensauren Baryt nur sehr wenig an. Bleioxyd löst sich in

---

1) D'Arcet, Ann. de Chim. et de Phys. LVIII. p. 294; Fehling, Ann. der Chem. und Pharm. XLIX. p. 198; Laurent und Gerhardt, Compt. rend. des trav. de Chim. 1849 p. 108 und Journ. für prakt. Chem. XLVII. p. 71.

einer wässrigen Lösung von Succinimid in grosser Menge auf; beim Abdampfen der Flüssigkeit im leeren Raume erhält man eine zähe Masse ohne Spur von Krystallisation.

Diese getrocknete Substanz schmilzt unter 100°, ohne Gewichtsverlust zu erleiden; auf diese Weise geschmolzen, ist sie durchscheinend, zieht stark Feuchtigkeit an und löst sich vollkommen in Wasser; sie wird aus dieser Lösung durch Alkohol gefällt[1]).

§ 945. Das Succinimid bildet mit Silberoxyd zwei krystallisirbare Salze[2]).

Das *Silbersalz*, $C_8 H_4 Ag N O_4$. Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man eine weingeistige und concentrirte Lösung von Succinimid, zu der man einige Tropfen Ammoniak gesetzt hat, bis zum Sieden, setzt salpetersaures Silberoxyd hinzu und lässt erkalten. Es scheiden sich dann Nadeln von Succinimid-Silberoxyd aus. Man kann auch rohes Succinimid, welches noch Bernsteinsäure enthält, anwenden; man löst dasselbe in Wasser und setzt in der Wärme salpetersaures Silberoxyd hinzu, zu welchem man etwas Ammoniak gesetzt hat. Es setzt sich bernsteinsaures Salz ab, das man vermittelst eines Filters trennt, während sich aus dem Filtrat beim Erkalten Prismen von Succinimid-Silberoxyd abscheiden.

Dieses Salz ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser, wenig löslich auch in kaltem Alkohol, ziemlich löslich in der Wärme. Beim Erkalten der siedenden wässrigen Lösung setzt sich die Verbindung in schönen, vierseitigen Säulen, mit Pyramiden zugespitzt ab. Sie löst sich in Ammoniak in jedem Verhältnisse. In der Kälte entwickelt sie mit Kali kein Ammoniak, wohl aber in der Wärme.

---

1) Fehling giebt dieser Verbindung die Formel $3\, C_8 H_5 N O_4,\ 4\, Pb O + 3\, Aq$. Sie ist vielleicht aber eher *basisch succinaminsaures Bleioxyd*, $2\, C_8 H_6 Pb N O_6,\ Pb O + Aq$. Nach letzterer Hypothese sind die Resultate der Analyse verglichen mit der Theorie folgende:

	Fehling.		Theorie.
Kohlenstoff	18,69	18,57	17,0
Wasserstoff	2,58	2,55	2,3
Stickstoff	5,23	,,	4,9
Bleioxyd	57,55	58,9	59,8.

Die analysirte Substanz enthielt vielleicht etwas Succinimid beigemengt.

2) Laurent und Gerhardt (1848), a. a. O.

Das *Argentammoniumoxydsalz*, $C_8H_4(NH_3Ag)NO_4$. Wenn man Succinimid-Silberoxyd in etwas Ammoniak löst, und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlässt, so erhält man eine syrupdicke, alkalisch reagirende Masse, die mit der Zeit zu einer, aus quadratischen oder rectangulären Säulen bestehenden harten Krystallmasse erstarrt. Diese Masse besteht aus Succinimid-Argentammoniumoxyd. Die Krystalle unterscheiden sich von dem vorigen Salze dadurch, dass sie schon in der Kälte Ammoniak entwickeln. Mit verdünnter Salzsäure zersetzt, geben sie eine Lösung, in welcher Platinchlorid einen reichlichen Niederschlag erzeugt. Mit starker Salzsäure befeuchtet, erhitzen sie sich heftig unter Ausstossen von Salmiaknebeln.

Durch längeres Sieden mit Wasser, verwandelt sich das Succinimid-Silberoxyd in succinaminsaures Salz (§ 942).

§ 946. **Chlorsuccinimid** oder **Chlorazosuccinsäure**, $C_8HCl_4NO_4$. Dieser Körper[1]) bildet sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf übergechlorten Bernsteinsäureäther:

$$\underbrace{C_{16}Cl_{14}O_8}_{\text{Uebergechlorter Bernsteinsäureäther.}} + 3NH_3 = 4HCl + \underbrace{2C_4H_2Cl_3NO_2}_{\text{Trichloracetamid.}} + \underbrace{C_8HCl_4NO_4}_{\text{Chlorsuccinimid.}}$$

Wenn man übergechlorten Bernsteinsäureäther der Einwirkung von trocknem Ammoniakgas aussetzt, so erhitzt sich die Masse beträchtlich und bäckt zusammen. Um die Reaction zu vollenden, muss man das Product pulvern und von Neuem mit Ammoniak behandeln. Wenn man zu viel Substanz auf einmal anwendet, so ist das Product gewöhnlich gelb oder braun gefärbt. Man behandelt es mit siedendem Aether, welcher das Trichloracetamid und das Chlorsuccinimid auflöst, während Salmiak ungelöst zurückbleibt; man verdampft die ätherische Lösung bis zur Trockne und behandelt sie mit kaltem Wasser, das eine Ammoniakverbindung von Chlorsuccinimid (*chlorazosuccinsaures Ammoniak*) auflöst, und Trichloracetamid als Rückstand zurücklässt. Zur wässrigen Lösung setzt man Salzsäure oder Salpetersäure, wodurch das Chlorsuccinimid krystallinisch gefällt wird.

---

1) Malaguti (1846), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XVI. p. 72; Gerhardt, Compt. rend. des trav. de Chim. 1847 p. 291.

Dieser Körper krystallisirt in vierseitigen Prismen, welche sich in Pyramiden endigen, ungemein bitter schmecken, mit kohlensauren Alkalien aufbrausen, sich in reinem Wasser gar nicht, dagegen leicht in Weingeist und Aether lösen, bei 83—85° unter Wasser und bei 200° an der Luft schmelzen, nachdem sie bereits bei 125° angefangen haben, zu sublimiren und bei 180° sich gelb zu färben.

Die Analyse dieser Substanz gab [1]:

	Malaguti.		*Theorie.*
Kohlenstoff	20,56	20,62	20,2
Wasserstoff	0,77	0,77	0,4
Chlor	61,00	61,06	60,0
Stickstoff	8,00	7,98	5,9
Sauerstoff	,,	,,	13,5
			100,0.

In concentrirter und mit Ammoniak gesättigter Lösung giebt das Chlorsuccinimid mit Kupferoxydsalzen einen lilafarbenen Niederschlag, mit Kalksalzen einen weissen, aus kleinen Prismen bestehenden, und mit Quecksilber- und Silberoxydsalzen einen weissen amorphen Niederschlag. Chlorbaryum, schwefelsaure Magnesia, schwefelsaures Manganoxydul und schwefelsaures Zinkoxyd werden durch diese Lösung nicht gefällt.

Das *Silbersalz*, $C_8 Ag Cl_4 N O_4$ (?) ist ein amorpher Niederschlag, der nach kurzer Zeit krystallinisch wird.

§ 947. Die Lösung des Chlorsuccinimids in Ammoniak giebt beim Abdampfen im leeren Raume eine zum Theil krystallisirte, zum Theil weiche und syrupartige Masse. Beim Abdampfen der Lösung im Wasserbade zersetzt sie sich unter starkem Aufbrausen. Der Rückstand hinterlässt beim Behandeln mit Aether viel Salmiak, und giebt an den Aether eine eigenthümliche Substanz ab, welche aus siedendem Wasser in langen, prismatischen, farblosen, in Alkohol und Aether leicht löslichen, zwischen 86 und 87° schmelzenden, ohne Zersetzung flüchtigen Nadeln krystallisiren, in der Kälte mit Alkalien kein, beim Sieden mit Alkalien aber Ammoniak in reichlicher Menge entwickeln. Malaguti nennt diese Substanz *Chlorsuccil-*

---

1) Malaguti giebt diesem Körper die Formel $C_8 H Cl_3 N O_2$. Nach dieser Formel sollte das Silbersalz 38,2 Proc. Silber enthalten; bei einem Versuche erhielt aber Gerhardt nur 30,2 Proc.

amid; sie repräsentirt wahrscheinlich das Amid der Chlorsuccinsäure (§ 935), $C_6 H_2 Cl_3 N O_2$:

	Malaguti[1].		*Theorie.*
Kohlenstoff	20,0	20,14	20,6
Wasserstoff	1,7	1,7	1,2
Chlor	59,2	59,3	61,0
Stickstoff	11,5	11,9	8,1.

Die Substanz ist wahrscheinlich nicht in reiner Gestalt analysirt worden.

Wenn die angenommene Formel richtig ist, so ist die Bildung des Chlorsuccilamids von Kohlensäureentwickelung begleitet, denn:

$$\underbrace{C_8 H Cl_4 N O_4}_{\text{Chlorsuccinimid.}} + 2\,HO = 2\,CO_2 + HCl + \underbrace{C_6 H_2 Cl_3 N O_2}_{\text{Chlorsuccilamid.}}.$$

§ 948. Phenyl-Succinimid[2], Succinanil, Anilosuccinimid, $C_{20} H_9 N O_4 = C_8 H_4 (C_{12} H_5) N O_4$. Wenn man in einem Ballon gepulverte Bernsteinsäure mit überschüssigem trocknen Anilin erhitzt, so schmilzt das Gemenge nach und nach, und wenn dasselbe im Schmelzen erhalten wird, sieht man sich Wasser, sowie das überschüssige Anilin entwickeln.

Nachdem man die Substanz 8—10 Minuten lang erhitzt hat, erhält man ein Liquidum, welches beim Erkalten in grossen, kugelförmig gruppirten Nadeln krystallisirt. Man behandelt dieses Product mit einer grossen Menge siedenden Wassers, wodurch sich der grösste Theil löst und beim Erkalten in farblosen Schuppen absetzt. Dieses Product ist das Succinanil.

Das Wasser lässt eine gewisse Menge einer grauen Substanz ungelöst zurück, die man aus Alkohol umkrystallisiren kann; sie besteht aus Succinanilid (§ 941).

Um das Succinanil zu reinigen, krystallisirt man die aus Wasser abgeschiedenen Krystalle aus Alkohol aus. Man erhält auf diese Weise ziemlich lange, verwirrte Nadeln, die sich nicht in kaltem Wasser lösen; wässrige Kalilauge ist ohne Einwirkung, festes Kali

---

1) Malaguti nimmt die Formel $C_8 H_4 Cl_4 N_2 O_2$ an, welche besser mit den Analysen übereinstimmt, aber die Reaction nicht erklärt.

2) Laurent und Gerhardt (1848), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXIV. p. 179.

entwickelt aber sogleich Anilin. Bei der Destillation scheint es unverändert überzugehen.

Durch wässriges siedendes Ammoniak wird es in Succinanilsäure (§ 943) verwandelt.

VI. *Die Zuckergruppe.*

§ 949. Unter dieser Ueberschrift sind die organebildenden Substanzen der Vegetabilien, wie die Cellulose, die Stärkmehlsubstanz, das Gummi, der Zucker u. s. w. vereinigt. Diese Substanzen, unter denen man Isomerien häufig begegnet, haben hinsichtlich der Umwandelungen die grösste Aehnlichkeit mit einander; unter dem Einflusse von schmelzendem Kali geben sie sämmtlich Propionsäure oder Essigsäure, oder Zuckersäure und Schleimsäure (§ 680), wenn man sie mit verdünnter Salpetersäure behandelt.

Unter den Verbindungen der Zuckergruppe giebt es einige, welche Wasserstoff und Sauerstoff in demselben Verhältnisse wie das Wasser enthalten; man bezeichnet diese Verbindungen mit dem Namen *Kohlehydrate.* Die hauptsächlichsten dieser Verbindungen sind:

Cellulose, Stärkmehlsubstanz, Dextrin, Gummi	$C_{12} H_{10} O_{10}$,
Zucker (Rohrzucker) [1]	$C_{24} H_{22} O_{22}$,
Glucose (Krümelzucker)	$C_{12} H_{12} O_{12}$,
Glucinsäure	$C_{12} H_9 O_9$ oder vielmehr $C_{24} H_{18} O_{18}$.

Die Glucinsäure bildet sich bei der Umsetzung der Glucose; letztere entsteht durch die Einwirkung verdünnter Säuren auf alle übrigen Kohlehydrate.

---

1) Ich nehme an, dass das Molekül des Rohrzuckers durch $C_{24} H_{22} O_{22}$ und das der Glucose durch $C_{12} H_{12} O_{12}$ ausgedrückt werde; auf diese Weise hat man zwischen beiden Körpern dieselben Zusammensetzungsverhältnisse, wie zwischen Aether und Alkohol:

$$\text{Zucker} \quad \left.\begin{matrix} C_{12} H_{11} O_{11} \\ C_{12} H_{11} O_{11} \end{matrix}\right\},$$

$$\text{Glucose} \quad \left.\begin{matrix} C_{12} H_{11} O_{11} \\ H\ O \end{matrix}\right\}.$$

Andere Verbindungen der Zuckergruppe enthalten mehr Wasserstoff als die Kohlehydrate; in dieser Beziehung ist namentlich der Mannit (mit den anderen Zuckerarten Dulcose, Quercit und Phycit) anzuführen:

Mannit $C_{12} H_{14} O_{12}$.

Der Mannit bildet sich durch Umwandelung der Dulcose.

Mehrere Verbindungen der Zuckergruppe endlich enthalten mehr Sauerstoff als die Kohlehydrate: so das Pectin und die Pectinsäure; die Zusammensetzung dieser Körper ist aber noch nicht genau festgestellt.

Die Umwandelungen, welche die Glucose unter dem Einflusse von Fermenten (§ 984) erleiden, wodurch sie entweder in Kohlensäure und Aethyloxydhydrat (§ 770), Trityloxydhydrat (§ 1026 b), Tetryloxydhydrat (§ 1051) und Amyloxydhydrat (§ 1084), oder in Milchsäure (§ 452) oder in Buttersäure (§ 1035) zersetzt werden, verknüpfen die Verbindungen der Zuckergruppe mit der Aethylgruppe der Propionsäurereihe, sowie mit der Essigsäurereihe, Buttersäurereihe, Valeriansäurereihe und Capronsäurereihe.

Die Cellulose und die damit isomeren Körper.

Zusammensetzung: $C_{12} H_{10} O_{10}$.

§ 950. Cellulose. Die Membrane der Zellen- und Gefässwände der Pflanzen, von den niedrigsten Klassen der Kryptogamen an bis zu den höchsten Familien der Phanerogamen, bestehen sämmtlich aus derjenigen Substanz, die von Payen mit dem Namen *Cellulose* bezeichnet worden ist. Dieser Körper ist die mit Hülfe verschiedener Lösungsmittel von allen fremden und incrustirenden Substanzen befreite Holz- oder Pflanzenfaser [1]).

---

1) Fourcroy, Syst. des Connais. chim. VIII. p. 87; Proust, Journ. de Phys. XLVIII. p. 469; Payen, Ann. des Sciences natur. 1839 und 1840; Fromberg, Scheikund. Onderzoek. II. p. 36; Ann. der Chemie und Pharm. XLVIII. p. 353; Baumhauer, Scheikund. Onderzoek. II. p. 62; Ann. der Chemie und Pharm. XLVIII. p. 356; Poumarède und Figuier, Journ. de Pharm. (3) XII. p. 81; Ann. der Chem. und Pharm. LXIV. p. 387; Journ. für prakt. Chem. XLII. p. 25; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 795; Mitscherlich, Annal. der Chemie und Pharm. LXXV. p. 305; Journ. für prakt. Chem. L. p. 144; Pharm. Centralbl. 1850 p. 385; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1850 p. 541.

Die Cellulose bildet allein die Wände der jungen Zellen in allen Geweben und findet sich auch in den ältesten Geweben. Sie bildet ferner die dicken Perispermalhäute der Datteln, der sogenannten Elfenbeinnüsse (Früchte von *Phytelephas macrocarpa*) und das Mark von *Aeschynomene paludosa*, das in dünne Blättchen geschnitten den Namen Reispapier führt. Die Wände der Bläschen, aus welchen die Filamente der Conferven bestehen, das Gewebe der Pilze, die Blätter aller Vegetabilien, ihre Gefässe und holzähnlichen Stengel haben ebenfalls dieselbe Primitivmembran zur Basis; es finden sich aber ausser der Cellulose darin grössere oder geringere Mengen kohlenstoffreicherer Substanzen, welche die Zusammensetzung der Cellulose wesentlich verändern würden, wenn man diese Körper, sowie die in den Zellen enthaltenen Substanzen nicht durch gewisse chemische Agentien aufzulösen vermöchte.

Die Cellulose gehört nicht allein dem Pflanzenreiche an, sondern sie findet sich auch in den niederen Thierklassen häufig verbreitet; sie findet sich als Bestandtheil des Mantels der Tunicaten (*Thaliadae* und *Ascidiae*) und der Muskeln der Krebse, Maikäfer etc. Neuerdings ist sie auch in einzelnen Theilen des menschlichen Gehirnes und in degenerirter menschlicher Milz gefunden worden.

Die Zusammensetzung und die Reactionen der Cellulose sind immer die nämlichen; die Eigenschaften aber, die von ihrem Aggregationszustande abhängen, zeigen je nach den Pflanzen, aus denen sie gewonnen wurde, grosse Verschiedenheiten. Um sie zu isoliren, ist es am einfachsten, Leinwand, Baumwolle oder Hollundermark zuerst mit Wasser zu behandeln, dann mit schwacher Kalilauge zu kochen, von Neuem zu waschen, sie in Wasser zu vertheilen und durch die Flüssigkeit einen Strom Chlorgas zu leiten, und die Substanzen endlich nach einander mit Essigsäure, Alkohol, Aether und siedendem Wasser zu behandeln und sie zuletzt bei 150° zu trocknen.

Ein ähnliches Verfahren benutzt man, um die Cellulose aus Hanf, Flachs oder Papier [1]) zu erhalten.

In vielen vegetabilischen Geweben, in dem Holz z. B. ist die

---

1) Schmidt, Ann. der Chem. u. Pharm. LIV. p. 284; Löwig u. Kölliker, Compt. rend. XXII. p. 38; Virchow (1853), Compt. rend. XXXVII. p. 492 und 860; Journ. für prakt. Chem. LXI. p. 59; Pharm. Centralbl. 1853 p. 768 und Liebig und Kopp's Jahresber. 1853 p. 592.

Cellulose dergestalt mit fremden Substanzen durchdrungen, dass sie davon nur schwierig befreit werden kann. Diese Substanzen, welche man allgemein unter dem Namen der *incrustirenden Substanz* zusammenfasst, sind hinsichtlich ihrer Cohäsion und ihrer chemischen Natur sehr verschieden, bald sind sie harzähnlich, bald stickstoffhaltig, bald haben sie wieder gänzlich verschiedene Eigenschaften. Wir werden später (in dem *fünften Theile*) auf die Zusammensetzung des Pflanzengewebes zurückkommen.

Die reine Cellulose ist weiss, fest, durchscheinend, unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und Oelen. Ihr spec. Gewicht = 1,525; ihre Form ist je nach ihrem Ursprunge verschieden.

Im reinen Zustande bleibt sie an der Luft unverändert; sowie sie sich aber in dem Holze findet, wo sie mit stickstoffhaltigen Substanzen und anderen leicht veränderlichen Körpern vorkommt, verändert sie sich nach und nach in einer feuchten Atmosphäre. Sie erleidet eine langsame Verbrennung und verwandelt sich in eine zerreibliche gelbe oder braune Substanz, die unter dem Namen *Moder* bekannt ist.

Die Cellulose wird häufig schon durch siedendes Wasser aufgelöst (so das isländische Moos, das Gewebe mancher Pilze, die dicken Zellen der Blätter einiger Aurantiaceen). Andere Cellulose ist dichter und widersteht lange Zeit der Einwirkung des kochenden Wassers, sowie der anderer Lösungsmittel. Das Product der vollständigen Desagregation der Cellulose ist das in Wasser lösliche Dextrin (§ 953).

Concentrirte Schwefelsäure und Phosphorsäure greifen die Cellulose in der Kälte an und lösen sie auf, ohne dieselbe zu färben; wenn man das Product mit Wasser verdünnt und sieden lässt, so erhält man endlich Glucose. Dieser Versuch ist zuerst von Braconnot [1]) ausgeführt worden: Man reibt Baumwolle oder in Streifen zerschnittene Leinwand oder Papier mit concentrirter Schwefelsäure zusammen, die man tropfenweise zusetzt; es bildet sich eine zähe, klebrige, aus Dextrin bestehende Masse, die man mit Wasser verdünnt und sieden lässt, wodurch sie in Glucose übergeht. Bei dieser Reaction bildet sich eine leicht veränderliche, weiter unten (§ 967) zu beschreibende gepaarte Säure.

---

1) Braconnot, Ann. de Chim. et de Phys. XII. p. 172.

Beim Erhitzen von Leinwand mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure [1]) verwandelt sich dieselbe in einen stärkemehlhaltigen Brei, der sich nicht merklich in Wasser auflöst und noch die Zusammensetzung der Cellulose hat. Durch erschöpfende Behandlung von Leinwand mit concentrirter siedender Salzsäure verwandelt sich dieselbe in ein feines Pulver, das der Cellulose gleich zusammengesetzt ist [2]).

Wenn in eine concentrirte heisse Auflösung von Chlorzink

---

1) Nach Sacc (Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXV. p. 218; Journ für prakt. Chemie XLVI. p. 430; Pharm. Centralbl. 1849 p. 235) soll sich durch die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Holzfaser Pectinsäure bilden; dem widerspricht Porter (Ann. der Chem. und Pharm. LXXI. p. 115), und zwar mit Recht. Letzterer Chemiker verfuhr auf folgende Weise: Er kochte 200 Gr. Tannenholzspäne einige Stunden lang mit 2 Kilogr. Salpetersäure, die mit 400 Gr. Wasser verdünnt worden war; es bildete sich eine weisse Masse von Kleisterconsistenz, die mit destillirtem Wasser gewaschen wurde. Sie wurde sodann mit verdünntem Ammoniak behandelt, in welchem sich der grösste Theil löste; es blieb eine kleine Menge eines syrupähnlichen Körpers zurück. Die filtrirte Lösung wurde durch Salzsäure gefällt. Bei 100° getrocknet, war der Niederschlag röthlichgrau gefärbt.

Porter hat vergleichende Versuche mit dieser Substanz und der aus Rüben dargestellten Pectinsäure angestellt. Letztere wird durch Waschen mit Alkohol und durch Pressen fasrig, während das vorstehende Product unter diesen Umständen seine zähe Beschaffenheit beibehält. Die Pectinsäure löst sich leicht in Alkalien und wird aus dieser Lösung durch Säuren als Gallerte gefällt. Die andere Substanz löst sich nur schwierig aus Alkalien; der durch Säuren in der Lösung bewirkte Niederschlag ist anfangs durchscheinend, zieht sich aber schnell zu weissen, halbdurchscheinenden Flocken zusammen; war die alkalische Lösung concentrirt, so fällt die Substanz als weisses, leichtes Pulver nieder, was bei der Pectinsäure nicht der Fall ist. Ein anderer wesentlicher Unterschied ist folgender: Die Pectinsäure giebt mit Salpetersäure Schleimsäure, während das Product aus der Holzfaser durch gleiche Behandlung nur Oxalsäure giebt.

Die Analyse von Porter und Sacc gaben folgende Zahlen:

	Porter.			*Sacc.*			*Zusammensetzung der Cellulose.*
Kohlenstoff	43,38	43,68	43,16	40,83	42,10	42,86	44,44
Wasserstoff	5,84	5,97	5,79	5,86	6,00	5,94	6,17.

Es war bei diesen Analysen die Asche in Betracht gezogen worden. (Nach Porter betrug der Aschengehalt im Mittel 0,37 Proc.) Es ist wahrscheinlich, dass diese Substanz im reinen Zustande dieselben Zahlen wie die Cellulose gegeben haben würde.

2) A. W. Hofmann, Ann. der Chem. und Pharm. XLVIII. p. 354.

feines Filtrirpapier getaucht wird, so löst sich dieses unter Aufschwellen zu einer farblosen Flüssigkeit auf. Das so gelöste Papier verwandelt sich vollkommen in Zucker, der sich weiter umändert[1]).

Wenn man höchstens eine halbe Minute lang Fliesspapier in concentrirte Schwefelsäure taucht, dasselbe sogleich darauf mit Wasser wäscht, um die Einwirkung der Schwefelsäure aufzuhalten und es endlich einige Sekunden in Wasser lässt, welches einige Tropfen Ammoniak enthält, so erhält man eine Substanz, die alle physikalischen Eigenschaften einer thierischen Haut besitzt; mit Wasser befeuchtet, fühlt sie sich schlüpfrig an, wie es bei dem Membran der Fall ist. Poumarede und Figuier nennen diese Modification der Cellulose *Papyrin*.

Höchst concentrirte Salpetersäure wirkt in der Kälte auf Cellulose ein und bildet Nitroderivate (*Schiessbaumwolle*, *Pyroxylin*, § 951).

In Aetzkali und Aetznatron schwillt die Cellulose sowohl in der Kälte, als auch in der Wärme an, löst sie aber nur sehr langsam auf; ist die Cellulose sehr compact, wie in den Geweben aus Gespinnstfasern, so ist die Lösung nur eine sehr oberflächliche.

Wenn man gleiche Theile Kali und mit Wasser befeuchtete Cellulose in einem verschlossenen Gefässe erhitzt, so entwickelt sich Wasserstoff und es destillirt Holzgeist (§ 332) über. Das Kali enthält ameisensaures, essigsaures und kohlensaures Salz. Geschmolzenes Kalihydrat verwandelt die Cellulose in oxalsaures Salz.

Fluorbor schwärzt die Cellulose in allen ihren Gestalten (Papier, Baumwolle, Leinwand, Holz).

Bei der fortgesetzten Einwirkung des Chlors bei Gegenwart von Wasser, erleidet die Cellulose eine wirkliche Verbrennung, wobei sich Kohlensäure entwickelt; unterchlorigsaurer Kalk, Kali und Natron verhalten sich ähnlich.

Wenn die Cellulose dicht ist, so färbt sie wässrige Jodlösung nicht; sie wird aber blaugefärbt, wenn sie durch concentrirte Schwefelsäure, durch Chlorzink oder durch Alkalien modificirt worden ist. Das Zellgewebe gewisser Cryptogamen wird durch Jodlösung violett gefärbt.

---

1) Barreswill und Rilliet, Journ. de Pharm. XXI. p. 205; Journ. für prakt. Chem. LVI. p. 58.

Die mit den Namen *Medullin*[1]) und *Fungin*[2]) bezeichneten Substanzen sind nach Payen nur physikalische Modificationen der Cellulose. Dasselbe gilt von dem *Suberin* des Korkes[3]). Das *Hordeïn*[4]) ist ein Gemenge von Stärkemehl, Cellulose und einer stickstoffhaltigen Substanz.

Die Anwendung der Cellulose als Flachs, Hanf, Baumwolle zu Gespinnsten, Geweben und zu Papier, in Form von Holz als Bau- und Brenn-Material sind allgemein bekannt.

§ 951. Stärkmehlsubstanz, $C_{12}H_{10}O_{10}$. Man findet das Stärkmehl in Gestalt von Körnern in den Zellen gewisser Pflanzentheile[5]). Es findet sich in dem Mark der Stämme, hauptsächlich aber in allen Samen, ausgenommen den der blattlosen Pflanzen. In grösserer Menge findet es sich in den Wurzeln, besonders in den knolligen, wie Bryonia, Rhabarber, Mohrrübe, Süssholz, Maniocwurzel, Eibisch, Kartoffel, Arum, Colchicum etc.; in dem Marke der Palmen; in den Samen der Leguminosen (Schminkbohnen, Linsen, Erbsen), den Cerealien (Roggen, Gerste, Hafer, Mais, Weizen, Hirse, Reis); in den Eicheln, Kastanien, Maronen, in dem Buchweizen; in den Flechten etc.

Man stellt das Stärkmehl im Grossen entweder aus Kartoffeln oder aus Weizen dar.

---

1) John, Chem. Schriften III. p. 204.

2) Braconnot, Ann. de Chim. LXXIX. p. 276.

3) Fourcroy, Syst. des connaiss. chim. VIII. p. 98; Chevreul, Ann. de Chim. LXII. p. 323; XCVI. p. 155; Mitscherlich, Annal. der Chemie und Pharm. LXXV. p. 305.

4) Proust, Ann. de Chim. V. p. 339; Braconnot, Ann. de Chim. et de Phys. XXXV. p. 159.

5) Berzelius, Ann. de Chim. XCV. p. 82; Th. de Saussure, Ann. de Chim. et de Phys. II. p. 387; XI. p. 379; Caventou, ibid. XXXI. p. 337; De Dombasle, ibid. XIII. p. 284; Couverchel, Journ. de Pharm. VII. p. 267; Colin und Gaultier de Claubry, Ann. de Chim. XC. p. 92; Lassaigne, Journ. de Pharm. V. p. 300; Dubrunfault, Mémoires de la Soc. centr. d'Agricult. 1823 p. 146; Raspail, Ann. des Sciences natur. II. und Ann. des Sciences d'observation III. p. 216; Fritzsche, Poggend. Ann. XXXII. p. 291; Guibourt, Ann. de Chim. et de Phys. XL. p. 183; Guérin, ibid. LX. p. 32; LXI. p. 225; Dumas, Ann. des sciences natur. 1839; Jacquelain, Ann. de Chim. et de Phys. LXXIII. p. 167; Payen, ibid. LXI. p. 365; LXV. p. 225; Ann. des sciences natur. 1839.

Bei der Gewinnung der Stärke aus Weizen hat man dieselbe aus einer grossen Menge Kleber auszuscheiden, während bei den Kartoffeln die Stärke in Zellen eingeschlossen ist, die ausserdem nur wenig andere Stoffe enthalten. Der Abscheidung der Stärke aus den Kartoffeln muss eine Reinigung der Kartoffeln und eine darauf folgende Zerreissung der Zellen vorangehen. Die Kartoffeln enthalten im Allgemeinen in 100 Theilen:

Wasser	74,00
Stärkmehl	20,00
Holzfaser, Salze, Harz, Zucker etc.	6,00
	100,00.

Das Waschen der Kartoffeln geht in der Waschtrommel vor sich, von da kommen dieselben auf den Reibecylinder, wo sie gegen eine Reibeisenfläche angedrückt werden. Während des Reibens fliesst ein Strom Wasser auf den Reibcylinder, der im Verein mit der Centrifugalkraft den anhängenden Kartoffelbrei abwäscht. Der Brei sammelt sich in einem Reservoir an, von wo aus er durch eine Gliederkette auf das Drahtsieb gebracht wird, auf welchem sich die Stärke von den anderen Substanzen trennt. Die Trennung geschieht gewöhnlich auf die Weise, dass man Wasser in einem Regen über das Sieb strömen lässt, wodurch die Stärkekörnchen aus den offenen Zellen ausgewaschen werden und mit dem Wasser durch das Sieb fliessen. Die milchähnliche Flüssigkeit fliesst in Bottiche, in welchen die Stärke von Sand, Erde und anderen Unreinigkeiten durch Schlämmen getrennt wird. Sodann lässt man die gereinigte Stärke sich absetzen, suspendirt sie in neuem Wasser und lässt sie durch ein feines Drahtsieb gehen. Die abgelagerte Stärke wird darauf in Abtropfgefässe und alsdann auf eine Gypsschicht gebracht, auf welcher sie 6—8 Stunden lang bleibt. Die ziemlich trocknen Kuchen werden dann in Trockenstuben bei einer Temperatur getrocknet, die 40° nicht überschreiten darf. Nach beendigtem Trocknen enthält die Stärke noch 8—15 Proc. Feuchtigkeit.

Unter den Cerealien wendet man vorzugsweise den Weizen zur Stärkegewinnung an. Der Weizen enthält 58—75 Proc. Stärke. Früher pflegte man zur Abscheidung der Stärke die Weizenkörner zu schroten und mit Wasser einzuweichen, bis die Körner leicht zwischen den Fingern zerdrückt werden konnten, und dieselben darauf mit Wasser in Säcken so lange zu zerdrücken, als das Wasser

noch trübe durchläuft. Aus der trüben Flüssigkeit setzt sich mit der Zeit das Stärkmehl mit Kleber gemengt ab. Indem man die Flüssigkeit einige Zeit lang auf dem Satze stehen lässt, tritt Gährung ein, wodurch ein kleiner Theil des Stärkmehls in Milchsäure verwandelt und der Kleber gelöst wird. Das Stärkmehl wird auf die oben angegebene Weise mit Wasser gewaschen und dann getrocknet. — Es ist leicht einzusehen, dass dieses Verfahren kein ökonomisches zu nennen, da der Stärkefabrikant ein werthvolles Nebenproduct, den Kleber, verliert, die Rückstände überdies in Buttersäuregährung und zum Theil auch in Fäulniss übergegangen sind, so dass sie nur zur Mast der Schweine dienen können. Das neue aufgestellte Verfahren besteht darin, die Stärke zu gewinnen, ohne den Kleber zu verändern, der in der letzten Zeit wichtige Anwendungen gefunden. Zu diesem Zwecke macht man aus 100 Th. Mehl und 40—50 Th. Wasser entweder mit Hülfe der Hände oder vermittelst Knetmaschinen einen Teig, der, um sich vollständig zu wässern, 20—25 Minuten im Sommer, eine Stunde lang im Winter stehen muss. Darauf bringt man den Teig auf ein Drahtsieb, das auf einem Bottich steht und lässt Wasser darüber strömen, während eine nadelholzförmige Maschine den Teig rollt und ihm eine fortwährend erneuerte Oberfläche giebt, bis das ablaufende Wasser nicht mehr milchig aussieht. Man lässt die Stärke aus der Flüssigkeit absetzen, zieht das darüber stehende Wasser, welches Dextrin, etwas Zucker und andere aus dem Weizenmehl gelöste Stoffe enthält, ab, rührt die am Boden des Gefässes befindliche Stärke mit etwas Wasser an und lässt die Flüssigkeit an einem warmen Orte gähren, um die der Stärke anhängenden Klebertheile zu entfernen. Die Reinigung und Trocknung geschieht auf dieselbe Weise, wie nach dem alten Verfahren.

Nach dieser Methode erhält man aus 100 Th. Weizenmehl ungefähr 25 Proc. Kleber (Gluten) mit 38 Proc. Wasser. Man wendete zuerst den Kleber zur Fabrikation der Macaroni, der Nudeln und dergl. an, indem man denselben mit gewöhnlichem Mehl und Wasser zu einem Teig knetete. Da der frische Kleber leicht fault und deshalb in diesem Zustande nicht versendet werden kann, so hat man vorgeschlagen, den Kleber zu granuliren und dann zu trocknen. Dazu wird der frische Kleber mit der doppelten Gewichtsmenge Mehl zusammengeknetet, der Teig in lange Streifen ausgerollt und dieser sodann in die Form von Körnern gebracht, welche bei 30—40° ge-

trocknet werden. Durch dazwischen gestreutes Mehl werden die Körner am Zusammenkleben verhindert. Nach dem Trocknen werden die Körner durch Sieben sortirt. Der gekörnte Kleber ist demnach ein Nahrungsmittel, das weit mehr nährende Substanzen enthält, als eine gleiche Menge Mehl oder Schiffszwieback.

Arrow-root ist das Stärkmehl aus den Wurzelknollen der *Maranta arundinacea*, welches auf ähnliche Weise wie das Kartoffelstärkmehl abgeschieden wird, und diesem im Aeussern auch am meisten gleicht. Es ist indess nicht, wie das Kartoffelstärkmehl, von einem riechenden Stoffe begleitet, giebt deshalb beim Uebergiessen mit kochendem Wasser einen geruchlosen Kleister und gleicht hierin dem mit Weingeist gewaschenen Kartoffelstärkmehl.

Tapioca oder Cassava ist das Stärkmehl einer amerikanischen Pflanze, *Jatropha Manihot*, aus deren milchigtem Safte, welcher giftig ist, es sich nach dem Vermischen desselben mit Wasser ablagert. Sago wird aus dem Marke mehrerer Palmen gewonnen, so aus *Sagus farinifera*, *Rumphii* u. s. w. Das eigenthümliche Ansehen und die Auflöslichkeit in kaltem Wasser, welche Sago und Tapioca zeigen, rührt davon her, dass man das Stärkemehl in feuchtem Zustande bis über 60° C. erhitzt, so dass es in gelatinirtem Zustande, nicht in der ursprünglichen Körnergestalt getrocknet wird.

Folgende Tabelle giebt die in verschiedenen Nahrungsstoffen enthaltenen Stärkmehlmengen [1]):

	Stärkmehl in 100° trockner Substanz.	
	I.	II.
Reines Bohnenmehl	99,96	—
Weizenmehl Nr. 1	65,21	66,16
Weizenmehl Nr. 2	66,93	67,42
Weizenmehl Nr. 3	57,70	57,21
Talaveraweizen	55,92	56,29
Sandomirweizen	53,06	51,84
Whitingtonweizen	53,83	52,92
Roggenmehl Nr. 1	61,26	60,56
Roggenmehl Nr. 2	54,84	54,12

1) Krocker, Annal. der Chem. und Pharm. LVIII. p. 212.

	Stärkmehl in 100° trockner Substanz.	
	I.	II.
Roggenmehl Nr. 3	57,07	57,77
Staudenroggen von Hohenheim	45,39	44,80
Schilfroggen von Hohenheim	47,71	47,13
Rispenhafer von Hohenheim	27,93	36,90
Kamtschatkahafer	39,55	40,17
Gerstenmehl von Darmstadt	64,63	64,18
Jerusalemer Gerste	42,60	42,03
Buchweizenmehl	65,05	—
Buchweizen	43,80	44,45
Maismehl	77,74	—
Mais	65,88	66,80
Hirse	55,51	53,76
Reis	85,78	86,63
Bohnen	37,71	37,79
Erbsen	38,81	38,70
Linsen	39,62	40,08
Kartoffeln (lufttrocken)	23,20	22,80
Kartoffeln	18,14	17,98
Kartoffeln	16,48	16,09

§ 952. Die Form und die Grösse der Stärkmehlkörnchen sind sehr verschieden; die einzelnen Körnchen erscheinen nicht gleichmässig in ihrer Masse wie ein Tropfen Glas, sondern sind mit concentrischen Ringen versehen, die in einem gewissen Punkte, dem sogenannten Nabelflecke zusammenlaufen. Dieses Ansehen verdanken die Körnchen ihrer zwiebelartigen Structur; sie sind nämlich aus schalenartig um einen Kern übereinander gelagerten Schichten zusammengesetzt. Die Form der Körner ist im Allgemeinen eine rundliche, knollenartige, oft abgeplattete oder längliche, mehr oder weniger unregelmässige, wie die Kartoffeln im Grossen. Bei den Leguminosen zeigen sich starke Einbiegungen, während bei dem Weizen die Körner eine mehr linsenartige Gestalt besitzen. Zuweilen, wenn in einer Zelle sich viele Körner zugleich ansetzen, platten sie sich durch gegenseitigen Druck zu Vielecken aus, so bei dem Mais, wo die Körnchen aussen so dicht in den Zellen liegen, dass das Ganze wie eine hornartige Rinde erscheint.

Die Grösse der Stärkmehlkörner variirt beträchtlich je nach den verschiedenen Pflanzen. Nach Payen [1]) haben die grössten derselben einen Durchmesser von $^{180}/_{1000}$ Millimeter, die kleinsten sichtbaren etwa $^{2}/_{1000}$ Millimeter, kleinere Körner erscheinen nur noch als punktförmige, nicht mehr zu messende Körper. Der Durchmesser der Kartoffelstärkmehlkörner beträgt $^{140}/_{1000}$—$^{185}/_{1000}$ Millimeter; die Stärkmehlkörner des Weizens $^{50}/_{1000}$ Millimeter etc.

Durch wiederholte Waschungen von den fremden Substanzen befreit, erscheint das Stärkmehl als ein vollkommen weisses Pulver, das, zwischen den Fingern gedrückt, etwas knirscht, geruch- und geschmacklos ist [2]), an der Luft unverändert bleibt und ein spec. Gew. von 1,53 besitzt. Im leeren Raume bei 100° kann es vollständig getrocknet werden, bei gewöhnlicher Temperatur aber enthält es gewöhnlich noch 12—18 Proc. hygroskopisches Wasser. Wegen der rundlichen Form der Körner und ihres hohen spec. Gewichtes setzt sich die Stärke leicht aus dem Wasser ab.

So lange als die Stärke ihre natürliche Gestalt behält, ist sie in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. Uebergiesst man sie aber mit heissem Wasser, so quellen die Körner auf, eine Schicht nach der anderen platzt, die Ränder derselben legen sich aus einander und die ganze Masse saugt Wasser ein, wie ein Schwamm, und es wird der *Kleister* gebildet. Wenn man Wasser, in welchem 1—2 Proc. Stärkmehl zertheilt ist, bis zum Sieden erhitzt, so quellen die Körner dergestalt auf, dass man eine Lösung zu haben glaubt; wenn man aber sodann die Flüssigkeit gefrieren lässt, so scheidet sich das Stärkmehl als eine zusammenhängende Masse, als eine Art von perlmutterglänzendem Filz aus.

Alkalien [3]) und verdünnte Säuren bewirken schon in der Kälte Schwellen und theilweise Zerstörung der Schichten der Stärkmehlkörner. Durch die Einwirkung von siedendem Wasser, welches

---

1) Siehe Payen: Gewerbschemie, übersetzt von Fehling p. 348.

2) Nach Payen (Compt. rend. XXIII. p. 489) verdankt die Stärke verschiedenen Ursprungs, so z. B. die aus den Kartoffeln, der Sagopalme, den Cerealien, darin schon fertig gebildeten ätherischen Oelen ihren eigenthümlichen, angenehmen oder widerlichen Geruch.

3) Mayet (Journ de Pharm. (3) XI. p. 81) schlägt die Benutzung der Einwirkung des Kalis auf die verschiedenen Stärkmehlarten vor, um dieselben von einander zu unterscheiden und ihre Quantitäten in einem Gemenge zu bestimmen.

$^{2}/_{1000}$ Th. Oxalsäure gelöst enthält, kann man die Stärke vollständig auflösen, wenn man die Operation in einem verschlossenen Gefässe vornimmt. Das Product der vollständigen Auflösung der Stärke hat den Namen *Dextrin* (§ 953) erhalten in Folge seiner Eigenschaft, die Polarisationsebene beträchtlich nach rechts abzulenken.

Eben so löst sich das Stärkmehl auf, wenn es mit Wasser in verschlossenen Gefässen auf 160—200° erhitzt wird. Dieselbe Umwandelung geht vor sich, wenn man die Stärke mit gewissen Fermenten, wie Malzextract (sogen. Diastase) oder mit thierischen Flüssigkeiten, wie Galle, sauer reagirendem Harn, Samenflüssigkeit, Blutserum [1]) u. s. w. zusammenbringt.

Durch fortgesetzte Einwirkung von verdünnten Säuren oder Fermenten verwandelt sich die Stärke unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Krümelzucker.

Höchst concentrirte Essigsäure lässt sich mit Stärkmehl kochen, ohne dass dasselbe eine Veränderung erleidet; verdünnte Essigsäure verwandelt es aber schnell in Dextrin und Krümelzucker.

Mit concentrirter Schwefelsäure zusammengerieben, giebt das Stärkmehl eine gepaarte Säure (§ 967); beim Erhitzen findet Verkohlung statt. Das Stärkmehl löst sich in der Kälte in concentrirter Salpetersäure; Wasser fällt aus dieser Lösung Nitrostärkmehl (Xyloidin, § 966). Beim Erhitzen von Stärkmehl mit concentrirter Salpetersäure findet lebhafte Einwirkung unter Entwickelung von rothen Dämpfen statt und es bildet sich Oxalsäure.

Bei der Destillation von Stärkmehl mit Salzsäure und Mangansuperoxyd, erhält man neben anderen Producten dreifach gechlortes Acetylchlorür (Chloral, § 439) und fünffach gechlortes Propionylhydrür (§ 900 a).

Eine wässrige Jodlösung färbt Stärkekleister dunkelblau; diese Fällung ist die Wirkung einer mechanischen Fällung des Jodes und keineswegs die einer eigenthümlichen chemischen Verbindung der Stärke mit dem Jod. Man kann die Flüssigkeit durch Sieden entfärben, wodurch das Jod sich verflüchtigt; wenn man jedoch nicht lange genug kochte, so dass Jod in dem Wasser gelöst zurückbleibt, so kommt die blaue Färbung zum Theil beim Erkalten wieder zum Vorschein. Diese Färbung verschwindet ferner durch Weingeist,

---

1) Magendie, Compt. rend. XXIII. p. 189.

Kali, Schwefelwasserstoff, und im Allgemeinen durch alle Flüssigkeiten, welche das Jod auflösen.

Wenn man Kartoffelstärkmehl in einem Mörser mit kaltem Wasser zusammenreibt, so wird die abfiltrirte Flüssigkeit durch Jod blau gefärbt; bei gleicher Behandlung von Weizenstärkmehl, dessen Körner weit kleiner sind und durch die Pistille des Mörsers nicht zerdrückt werden, bemerkt man diese Färbung nicht[1]).

Das Stärkmehl absorbirt in der Kälte allmälig Fluorbor, wobei es flüssig wird, sich aber nicht färbt.

Der Stärkekleister wird an der Luft nach und nach sauer unter Bildung von Milchsäure (§ 452).

Bei der trocknen Destillation giebt das Stärkmehl dieselben Producte, wie der Zucker und der Krümelzucker.

Die Wichtigkeit des Stärkmehls liegt auf der Hand. Es ist ja ein Bestandtheil einer grossen Anzahl von vegetabilischen Nahrungsstoffen, namentlich des Mehles der Cerealien; es dient in den Gewerben zum Appretiren von Geweben, zum Leimen des Papieres, zur Darstellung des Dextrins u. s. w. Ferner ist es in gewisser Hinsicht das Rohmaterial zur Erzeugung von Weingeist in der Branntweinbrennerei.

§ 952 a. Paramylon oder Thierstärke, $C_{12}H_{10}O_{10}$ nennt Gottlieb[2]) dem Stärkmehl ähnliche Körnchen, welche in einer grünen Infusorie, der *Euglena viridis* vorkommen. Zur Isolirung des Paramylons wird der von diesen Infusorien gebildete Schaum mit vielem Wasser angerührt, durch ein feines Drahtsieb geschlagen, die sich absetzenden grünen Infusorien mit einer Mischung von Alkohol und Aether, dann mit Aether, dann mit siedendem, 80 Proc. enthaltenden Weingeist ausgezogen. Der Rückstand wird mit einem siedenden Gemenge von Salzsäure und Alkohol extrahirt, und der mit Wasser angerührte Rückstand auf ein baumwollenes Tuch gebracht, welches die Paramylonkörner durchtreten lässt, die Hüllen der Thiere aber zurücklässt. Aus dem durchgelaufenen Liquidum setzt sich nach längerem Stehen das Paramylon als blendend weisser Bodensatz ab. Man löst es in verdünnter Kalilauge, fällt es aus der

---

1) Redwood, Buchn. Repert. (3) XXXIX. p. 84.

2) Gottlieb (1850), Ann. der Chemie und Pharm. LXXV. p. 51; Pharm. Centralbl. 1850 p. 856; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1850 p. 538.

Lösung durch verdünnte Salzsäure und wäscht die durchscheinende Masse mit Wasser aus. Die unveränderten Körner sind weiss, dem Weizenstärkmehl ähnlich, nur kleiner. Die mittelst Kali gereinigte Substanz erscheint getrocknet gummiähnlich, schwach gelblich gefärbt. Durch Kochen mit rauchender Salzsäure wird das Paramylon in gährungsfähigen Zucker, mit Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt. Durch Erhitzen auf 200° wird das Paramylon ohne zu schmelzen bräunlich und giebt dann an Wasser einen geschmacklosen, gummiartigen Körper ab. Jod bewirkt die für Stärkmehl charakteristische blaue Färbung nicht.

§ 933. Dextrin, Stärkegummi, Leiokom[1]), $C_{12}H_{10}O_{10}$. Wenn man Stärkmehl der Einwirkung böherer Temperatur aussetzt, oder dasselbe mit einer verdünnten Säure kocht, so wird es im kalten Wasser löslich, ohne seine Zusammensetzung zu verändern; die Lösung hat die Eigenschaft, den polarisirten Lichtstrahl bedeutend nach rechts abzulenken, daher der Name Dextrin (von dem Wort *dexter*, rechts). Wenn man das Sieden des Dextrins mit Säuren fortsetzt, so verwandelt es sich endlich in Krümelzucker.

Unter dem Einflusse der Diastase geht das Stärkmehl auch in Dextrin über, ehe es sich in Krümelzucker verwandelt. Das Bier verdankt seine Klebrigkeit hauptsächlich dem Dextrin.

Man kann das Dextrin aus dem Stärkmehl durch gelindes Erhitzen darstellen; man bedient sich hierzu zweckmässig eines Oelbades: ein kupferner Cylinder hängt in einem Gefässe mit Oel, welches auf 180° erwärmt wird; das Stärkmehl wird in den inneren Cylinder gebracht, und mittelst eines Rührers fortwährend umgerührt, um sich gleichmässig zu erhitzen. Dieses geröstete Stärkmehl führt im Handel den Namen *Leiokom* oder *Leiogomme*.

Minder gefärbtes Dextrin erhält man nach Payen durch Behandeln der Stärke mit einigen Tausendsteln Salpetersäure: Man verdünnt 20 Gr. Salpetersäure mit 3 Litern Wasser und mischt die so verdünnte Säure mit 10 Kilogr. Stärkemehl, worauf die Masse in Kuchen geformt an freier Luft getrocknet wird. Wenn die Masse getrocknet ist, wird sie zerdrückt und in Schichten von 3—4 Centimetern Dicke in einen Trockenraum gebracht, in welchem sie

---

1) Biot und Persoz, Ann. de Chim. et de Phys. LII. p. 72; Payen, ibid. LV. p. 225.

1—1½ Stunden auf einer Temperatur von 110° bis 120° gehalten wird. Das so erhaltene Dextrin ist pulverförmig, hat ganz das Ansehen der Stärke und ist selbst so weiss als diese, wenn es nicht zu stark erhitzt worden ist.

Die Anwendung der Diastase zur Darstellung des Dextrins liefert ein weniger reines Product. Man befolgt dabei nachstehendes Verfahren: Man erhitzt in einem durch Dampf geheizten Kessel 400 Th. Wasser auf 70—80° und fügt demselben 5 Th. gemahlenes Gerstenmalz hinzu, später, sobald sich dasselbe gleichmässig zertheilt hat, 100 Th. Kartoffelstärke, die man durch kräftiges Rühren mit dem Wasser vermischt. Die anfänglich milchige dickflüssige Masse wird nach einiger Zeit dünner, und nach ungefähr einer halben Stunde ist die Dextrinbildung beendigt. Man erkennt diesen Zeitpunkt, indem man eine Probe der Flüssigkeit herausnimmt, sie abkühlt und mit einem Tropfen Jodlösung versetzt. Entsteht hierdurch eine weinrothe Färbung, so ist der Punkt erreicht, wo es Zeit ist, durch schnelles Einleiten von Wasserdämpfen die Flüssigkeit zum Sieden zu erhitzen, um die in dem Malz enthaltene sogenannte Diastase unwirksam zu machen, welche ausserdem das entstandene Dextrin in Krümelzucker überführen würde. Die erhaltene Lösung wird nun durch ein Seihetuch colirt und abgedampft, die abgedampfte Masse in einem Trockenraum getrocknet. Das so erhaltene Product ist zu gewerblichen Zwecken vollkommen geeignet, obgleich es noch Stärkmehl und Krümelzucker enthält. Man kann es reinigen, indem man eine concentrirte Lösung mit Alkohol von 84 Proc. fällt; Dextrin und Stärkmehl schlagen sich nieder, während der Krümelzucker in Lösung bleibt. Der Niederschlag wird in kaltem Wasser aufgelöst, um die Stärke abzuscheiden und das Dextrin von Neuem durch Alkohol gefällt.

§ 954. Die Lösung des Dextrins ist vollkommen klar, wird beim Abdampfen syrupartig und nimmt nach dem Trocknen das Ansehen von arabischen Gummi an. Es ist unlöslich in absolutem Alkohol, etwas löslich in schwachem Weingeist. Das Rotationsvermögen des Dextrins ist sehr bedeutend; es lenkt 138,68° nach rechts ab.

Durch Jod wird sie nicht gefärbt.

Mischt man Dextrinlösung mit etwas Kali und setzt dann tropfenweise schwefelsaures Kupferoxyd hinzu, so erhält man eine dunkel-

blaue Lösung, welche in der Kälte klar bleibt, beim Erhitzen aber rothgelbes Kupferoxydulhydrat abscheidet. Arabisches Gummi zeigt diese Reaction nicht [1]).

Das Dextrin giebt beim Behandeln mit Salpetersäure nicht Schleimsäure wie das Gummi, sondern Oxalsäure und wahrscheinlich auch Zuckersäure.

Durch verdünnte Säuren wird das Dextrin in Krümelzucker übergeführt.

Eine Auflösung von Baryt in wasserhaltigem Holzgeist fällt Dextrin reichlich; der Niederschlag ist unlöslich in Holzgeist, löslich aber in überschüssigem Wasser, besonders in der Wärme. Er enthält 46,7 Proc. Baryt (Payen). Durch Kalk wird das Dextrin ebenfalls gefällt.

Eine Lösung von Dextrin in Wasser oder schwachem Weingeist wird weder durch neutrales, noch durch basisch essigsaures Bleioxyd, wohl aber, wenn man Ammoniak hinzugesetzt hat, gefällt; es bildet sich ein weisser Niederschlag der *Bleiverbindung* $C_{12}H_{10}O_{10}$, 2 PbO. Bei 180° wird der Niederschlag gelb und scheint dann 1 At. Wasser weniger zu enthalten (Payen).

Durch Zinnchlorür wird das Dextrin gefällt, durch schwefelsaures Eisenoxyd nicht.

Das Dextrin findet zahlreiche Anwendungen. So als Schlichte für Ketten von Hanf, Flachs und Seide, zum Appret für Gewebe, als Verdickungsmittel der Farben beim Zeugdruck, als Mundleim, zum Gummiren von Zeichnungen und Kupferstichen. Es wird überhaupt als ein sehr brauchbares und wohlfeiles Surrogat des arabischen Gummi angewendet.

§ 955. Bei der schleimigen Gährung zuckerhaltiger Flüssigkeiten bemerkt man stets die Bildung einer gummiartigen Substanz, welche viele Aehnlichkeit mit dem Dextrin hat. Dieses Product ist löslich in Wasser, nicht krystallisirbar, unlöslich in Alkohol, der es aus seiner wässrigen Lösung fällt; im Wasserbade getrocknet, ist es glasartig, durchscheinend und vom Ansehen des arabischen Gummi, mit welchem es auch die Zusammensetzung gemein hat [2]). Durch Salpetersäure wird es in Oxalsäure übergeführt.

---

1) Trommer, Ann. der Chemie und Pharm. XXXIX. p. 360.

2) Tilley und Maclagan (1846), Philos. Magaz. XXVIII. p. 12.

§ 956. **Inulin** [1], **Dahlin, Helenin, Alantin, Datiscin.** Die Alantwurzel (von *Inula Helenium*), die Georginenknollen (von *Dahlia variabilis*), die Erdäpfel oder Topinambur (*Helianthus tuberosus*), die Cichorienwurzel (*Cichorium Intybus*), die Herbstzeitlosenwurzel (von *Colchicum autumnale*), die Pyrethrum- oder Bertramwurzel etc. enthalten eine Substanz, die ebenso wie das Stärkmehl fast unlöslich ist in kaltem Wasser, sich aber in siedendem Wasser löst, ohne Kleister zu bilden und durch Jod nicht gebläut wird. Diese Substanz ist *Inulin* genannt worden. Man erhält es aus den Georginenknollen und anderen Wurzeln auf ähnliche Weise wie das Stärkmehl aus den Kartoffeln, indem man die Wurzeln zu Brei zerreibt, diesen auf ein feines Haarsieb bringt und so lange reines Wasser in einem feinen Strahl aufgiesst, als dasselbe noch milchig durchläuft. Das Inulin setzt sich ab; man giesst das helle Wasser ab, rührt den Brei mit reinem Wasser an, lässt ablagern und wiederholt dies so lange, bis das Wasser völlig farblos über dem Brei steht. Setzt sich das Inulin nicht ab, so erhitzt man die Flüssigkeit bis zum Sieden und entfernt durch Abschäumen das coagulirte Pflanzeneiweiss; sodann lagert sich das Inulin ab und kann ausgewaschen werden [2].

Aus getrockneten Wurzeln wird es auch durch Auskochen mit Wasser erhalten, wo es aus der heiss colirten und durch Abdampfen bis zur Syrupsconsistenz concentrirten Flüssigkeit beim Erkalten niederfällt, und durch Auswaschen mit kaltem Wasser, wiederholtes Lösen in siedendem, und Erkalten gereinigt wird.

Nach Woskresensky verändert sich nach den vorstehenden Dar-

---

1) V. Rose (1804), Gehler's Journ. III. p. 217; Gaultier de Claubry, Ann. de Chim. XCIV. p. 200; Braconnot, Ann. de Chim. et de Phys. III. p. 278; XXV. 357; Payen, Journ. de Pharm. IX. p. 383; Ann. de Chim. et de Phys. XXVI. p. 102; Mulder, Bulletin des Sciences natur. en Néerlande 1838 p. 41; Ann. der Chem. und Pharm. XXVIII. p. 278; Parnell, Ann. der Chem. und Pharm. XXXIX. p. 213; Croockewit, Scheikund. Onderzoek. I. p. 283; Ann. der Chem. und Pharm. XLV. p. 184; Journ. für prakt. Chem. XXVIII. p. 316; Woskresensky, Bulletin de St. Pétersbourg V. Nr. 3; Journ. für prakt. Chem. XXXVII. p. 309; Bouchardat, Compt. rend. XXV. p. 274.

2) Obgleich destillirtes Wasser in der Kälte kaum 2 Proc. Inulin (aus den Georginen) auflöst, enthalten doch die Knollen der Georginen nahe an 12 Proc. gelöst, welche sich nach dem Auspressen des Saftes zum Theil absetzen. Diese Umwandelung des löslichen Inulins in unlösliches geht auch bei Abschluss der Luft vor sich (Bouchardat).

stellungen das Inulin durch gleichzeitige Einwirkung von Wasser und Wärme, so dass man kein reines Product erhält. Er schlägt daher folgende Darstellungsart vor: Man kocht zerschnittene Cichorienwurzeln kurze Zeit mit Wasser, filtrirt heiss und versetzt hierauf heiss mit Bleizucker. Die filtrirte Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoff vom überschüssigen Bleizucker befreit und schnell abgedampft, bis sich ein Häutchen auf der Oberfläche zeigt. Das beim Erkalten sich abscheidende Inulin wird wieder in wenig Wasser gelöst und aus der Lösung durch Alkohol gefällt.

Das so erhaltene Inulin bildet ein zartes, weisses, amorphes, stärkemehlähnliches Pulver von 1,356 spec. Gewicht, ist ohne Geruch und Geschmack, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in siedendem, ohne jedoch Kleister zu bilden. Es löst sich in Alkohol nicht auf und wird durch denselben aus der wässrigen Lösung gefällt.

Die Analysen der verschiedenen Chemiker über die Zusammensetzung des Inulins stimmen nicht überein, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht [1]):

	Mulder.		*Parnell.*		*Croockewit.*		*Woskresensky.*	
	a.	b.	a.	b.	a.	b.	a.	b.
Kohlenstoff	44,1	44,4	43,4	43,5	43,4	43,8	52,4	49,6
Wasserstoff	6,2	6,3	6,3	6,5	6,2	6,2	6,9	6,9
Sauerstoff	49,7	49,3	50,3	50,0	50,4	50,0	40,7	43,5
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0.

Die Analysen von Mulder, Parnell und Croockewit geben ziemlich genau dieselbe Zusammensetzung, wie die der Stärke $C_{12}H_{10}O_{10}$. Die Resultate von Woskresensky weichen beträchtlich ab und scheinen anzudeuten, dass das Inulin weit mehr Kohlenstoff und Wasserstoff enthalte, als der Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$ entspricht; letzterer Chemiker schreibt die Abweichungen in den Analysen dem Umstande zu, dass die übrigen Chemiker schon verändertes syrupartiges Inulin analysirt haben. Mulder [2]) zweifelt übrigens selbst an der Möglichkeit der Reindarstellung des Inulins.

---

1) *a* Inulin aus Alant bei 120°; *b* aus Taraxacum bei 120°; *c* aus Georginen; *d* eben so bei 120—140°; *e* aus Alant bei 130°; *f* aus Cichorie bei 100—120°; *g* aus Taraxacum.

2) Mulder, Versuch einer allgem. physiol. Chem. p. 230.

In der That verwandelt das Wasser allein das Inulin nach und nach in einen nichtkrystallisirbaren, gährungsfähigen Zucker; diese Umwandelung ist durch 15 Stunden lang fortgesetztes Sieden vollständig (Croockewit). Verdünnte siedende Schwefelsäure beschleunigt diese Umwandelung.

Nach Bouchardat[1]) lenkt das Inulin das polarisirte Licht nach links ab; sein Drehungsvermögen = 26,16°. Unter dem Einfluss verdünnter Säuren bleibt die Ablenkung nach links, nimmt aber an Intensität zu. Durch Diastase wird das Drehungsvermögen des Inulins nicht verändert.

Im trocknen Zustande über 100° erhitzt, schmilzt das Inulin zu einer süsslich schmeckenden pechartigen Masse, die sich leicht in kaltem Wasser löst (*Pyroinulin*); bei der trocknen Destillation erhält man braungefärbte Essigsäure, aber keinen öligen Körper. Auf glühenden Kohlen riecht es wie verbrannter Zucker.

Kali löst in der Kälte das Inulin auf; Säuren fällen es aus dieser Lösung.

Barytwasser und mit Kali versetztes Chlorkalium fällen die Inulinlösung weiss.

Kalkwasser, Zinnchlorür, essigsaures Bleioxyd, Gerbsäure, Quecksilberoxydul- und Silbersalze fällen die Lösung nicht; es bildet sich aber ein reichlicher Niederschlag, wenn man die mit neutralem oder basisch essigsaurem Bleioxyd gemischte Lösung von Inulin mit Ammoniak versetzt.

Das Inulin besitzt in hohem Grade die Eigenschaft, in der Wärme bei Gegenwart von Ammoniak gewisse Metalllösungen zu reduciren, so die Kupfer- und Silbersalze; es bildet sich dabei Amei-

---

1) Der Inulinzucker scheint nicht mit dem Krümelzucker identisch zu sein.

Nach Bouchardat lenkt der Inulinzucker den polasirirten Lichtstrahl nach links ab, wie es der intervertirte Zucker thut; das Drehungsvermögen des Inulinzuckers ist aber dreimal stärker.

Wenn der Inulinzucker im Wasserbade in den festen Zustand übergeführt worden ist und sodann in Wasser gelöst wird, so lenkt er, bevor er fest wurde, nach links ab.

Das Drehungsvermögen des Inulinzuckers nimmt eben so wie das des intervertirten Zuckers bei der Erwärmung der Lösung ab; das Gesetz der Abnahme ist aber nicht bei beiden Zuckerarten gleich.

sensäure. Diese reducirende Eigenschaft erstreckt sich selbst auf die Bleisalze (Croockewit).

Concentrirte Salpetersäure löst Inulin auf, Wasser fällt aus dieser Lösung kein Xyloïdin. Beim Erwärmen der salpetersauren Lösung erhält man Oxalsäure und keine Schleimsäure.

Jod ertheilt dem Inulin nur eine vorübergehende braune Färbung. Chlor fällt die wässrige Lösung nicht.

Die *Bleiniederschläge* gaben bei der Analyse sehr veränderliche Mengen Bleioxyd (51,23—62,43 Parnell; 53,07—57,87—43,92—62,14 Croockewit).

§ 957. Lichenin[1]), Flechtenstärke, Moosstärke, $C_{12}H_{10}O_{10}$. Verschiedene Flechtenarten enthalten eine Substanz von derselben Zusammensetzung, wie das Stärkmehl, deren physikalische Eigenschaften aber etwas abweichen.

Man gewinnt diese Substanz aus der isländischen Flechte auf folgende Weise: Die gekochte Flechte wird 24 Stunden mit kaltem Wasser, welches ungefähr $^1/_{300}$ seines Gewichtes kohlensaures Natron enthält, macerirt, die braune bittere Flüssigkeit durch ein Seihetuch geseiht und der Rückstand so lange mit kaltem Wasser behandelt, bis dasselbe weder bitter schmeckt, noch alkalisch reagirt.

Die Flechte wird hierauf mit ihrem neunfachen Gewichte Wasser gekocht, bis $^1/_3$ der Flüssigkeit verdampft ist, die Auflösung siedendheiss durch Leinwand geseiht und das Ungelöste ausgepresst. Man erhält so eine ziemlich klare und farblose Flüssigkeit von schleimiger Consistenz, die sich beim Erkalten mit einer Haut bedeckt und dann zu einer undurchsichtigen grauen Gallerte erstarrt. Diese Masse giebt beim Trocknen eine harte, spröde Masse, welche sich von Neuem in siedendem Wasser auflöst und daraus als Gallerte abscheidet. Sie ist ohne Geschmack und erinnert hinsichtlich des Geruchs etwas an Flechten; sie ist unlöslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in kaltem Wasser. Wenn man sie in siedendem Was-

---

1) Proust, Journ. de Phys. et de Chim. LXIII. p. 81; Berzelius, Schweigger's Journ. VII. p. 336; Guerin Varry, Ann. de Chim. et de Phys. LVI. p. 247; Mulder, Bullétin de Néerlande 1838 p. 40 und Ann. der Chem. und Pharm. XXVIII. p. 279; vergl. auch Maschke (1854), Journ. für prakt. Chem LXI. p. 1.

ser löst und die Lösung durch Abdampfen concentrirt, so bildet das Lichenin auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine runzlige Haut.

Durch lange Zeit fortgesetztes Sieden verliert die Licheninlösung die Eigenschaft, beim Erkalten eine Gallerte zu bilden; das Lichenin ist sodann in eine gummiartige Substanz (Dextrin?) übergeführt worden. Verdünnte Säuren lösen das Lichenin auf und verwandeln es in der Siedehitze in Krümelzucker.

Verdünnte Salpetersäure führt es in der Wärme in Oxalsäure über.

Jod färbt eine reine Licheninlösung gelblich.

§ 958. Gummi und Pflanzenschleim, $C_{12}H_{10}O_{10}$. Diese in dem Pflanzenreiche überaus verbreiteten Substanzen [1]) haben die Eigenschaft, mit Wasser eine dicke, schleimige Flüssigkeit zu bilden und sich in Alkohol nicht zu lösen: sie bestehen zum grössten Theile aus einem mit dem Stärkmehl und der Cellulose isomeren Körper, der durch die Einwirkung verdünnter Säuren in Krümelzucker übergeht.

Diese Substanzen lassen sich nach ihrem Verhalten zu Wasser in zwei Hauptabtheilungen bringen, die der einen Abtheilung — das eigentliche Gummi wird vom Wasser wirklich aufgelöst und bildet damit eine klare, farblose Flüssigkeit, die sich bei hinreichender Verdünnung ohne Rückstand filtriren lässt; die der anderen Abtheilung — der Pflanzenschleim, lösen sich in Wasser nicht auf, sondern saugen dasselbe ein und vereinigen sich damit zu einer durchscheinenden Masse, welche, auf Fliesspapier gebracht, durch dasselbe nur Wasser abfliessen lässt, und wieder zu dem vorigen kleinen Volumen zusammenschrumpft. Beide Arten von Gummi geben beim Behandeln mit Salpetersäure Schleimsäure und Oxalsäure.

Das künstliche Gummi (*Dextrin*, § 958) unterscheidet sich von dem natürlichen Gummi dadurch, dass es auf die Polarisationsebene wirkt und keine Schleimsäure bildet.

Fast alle Pflanzen geben Gummi, wenn man sie mit Wasser be-

---

1) Vauquelin, Ann. de Chim. VI. p. 178; LIV. p. 312; LXXX. p. 314; Bullet. de Pharm. III. p. 49; Berzelius, Ann. de Chim. XCV. p. 77; Guérin, Ann. de Chim. et de Phys. XLIX. p. 248; Mulder, Journ. für prakt. Chem. XVI. p. 244.

handelt, den Auszug bis zur dicken Syrupconsistenz verdunstet und sodann mit Alkohol vermischt, welcher das Gummi fällt; auf diese Weise dargestellt, enthält das Gummi stets fremde, in Alkohol unlösliche Substanzen.

Das reinste Gummi ist unter dem Namen *arabisches Gummi* bekannt; es wird von mehreren Acaciaarten abgesondert. Dieses Product, das man als reines Gummi anzusehen gewöhnt ist, wird Arabin (oder Acacin) genannt. Das Gummi enthält stets mineralische Bestandtheile, die beim Verbrennen des Gummi als Asche zurückbleiben. Löwenthal und Hausmann[1]) fand in mehreren im Handel vorkommenden Gummiarten folgende Aschenmengen:

Arab. Gummi;	*Ostind. Gummi;*	*Gedda-Gummi;*
feinste Sorte	meist farblos	gute Sorte
3,10 Proc.	3,30 Proc.	3,17 Proc.

Mogador-Gummi;	*Tragant-Gummi.*
geringe Sorte	
2,60 Proc.	3,57 Proc.

Die Asche besteht aus kohlensaurem Kali und Kalk.

Um das Gummi von den mineralischen Bestandtheilen zu befreien, muss man die Lösung desselben mit basisch essigsaurem Bleioxyd fällen und das Arabin-Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff zersetzen.

Das reine Gummi kann niemals krystallisirt erhalten werden; es ist farblos, geschmacklos und durchsichtig. Sein spec. Gewicht ist ungefähr 1,3. Beim Erhitzen bis auf 200°, wird es zersetzt, unter Bildung eines sauer reagirenden Wassers, brenzlichen Oeles, Kohlensäuregas und Kohlenwasserstoffgas und einer schwammigen Kohle. Nach Mulder beginnt das Gummi schon bei 135° sich zu zersetzen.

Wasser löst das Gummi langsam, aber vollständig und in allen Verhältnissen, und zwar in der Wärme leichter als in der Kälte auf. Die Lösung ist schleimig, zähe, geruch- und geschmacklos; die dickliche Beschaffenheit derselben verhindert das Absetzen darin fein zertheilter Körper, aus diesem Grunde setzt man zu der Tinte

1) J. Löwenthal und S. Hausmann (1853), Ann. der Chemie u. Pharm. LXXXIX. p. 112; Journ. für prakt. Chem. LXI. p. 187; Pharm. Centralbl. 1854 p. 44; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1853 p. 586.

Gummi, damit das gallussaure Eisenoxyd und Eisenoxydul suspendirt bleiben. Wenn man ein Metallsalz, z. B. essigsaures Bleioxyd in Gummilösung auflöst und das Salz durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so setzt sich das Schwefelblei nicht ab. Das Gummi verhindert ferner die Krystallisation von Zucker und leicht löslichen Salzen.

Die Gummilösung wird durch längeres Stehen nach und nach sauer. Im lufttrocknen Zustande kann es noch bis zu 17 Proc. Wasser enthalten, das man im Wasserbade verjagen kann (Berzelius).

Das Gummi wird weder von Alkohol, noch von Aether gelöst; Alkohol fällt es aus seinen Lösungen, obwohl unvollständig; auch behält die Flüssigkeit lange Zeit ein milchiges Ansehen.

Nach Neubauer [1]) löst sich das Arabin (dargestellt aus klarer Gummilösung, die mit Salzsäure angesäuert war, durch Alkohol gefällt, und durch mehrfaches Wiederholen dieser Operation gereinigt, dann durch Waschen mit Alkohol von aller Salzsäure befreit), so lange es feucht ist, leicht in Wasser zu einem Schleime auf. Diese Lösung kann mit dem mehrfachen Volumen Alkohol, ohne dass eine Fällung entsteht, gemischt werden, wie zuerst von Löwenthal beobachtet wurde. Die geringste Menge Salzsäure oder Kochsalz aber, die man jetzt zu der Lösung setzt, scheidet das Arabin vollständig aus. Das nach obiger Methode dargestellte Arabin reagirt sauer und ist daher nach Neubauer vielleicht ein den Pectinsäuren ähnlicher Körper. Lässt man das feuchte Arabin an der Luft trocken werden, so nimmt es ein glasig-durchsichtiges Ansehen an, und verliert in dem Masse, als es trocken wird, seine leichte Löslichkeit in Wasser. Längere Zeit einer Temperatur von 100° ausgesetzt, hat es dieselbe ganz verloren; es quillt jetzt, mit Wasser übergossen, froschlaichartig auf. Die aufgequollene Masse röthet blaues Lakmuspapier sogleich, löst sich auf Zusatz von Kali, Kalk und Barytwasser leicht auf und bildet nun eine vom Gummischleim nicht zu unterscheidende Lösung (Neubauer).

Bei 130° getrocknet, hat das Gummi die Zusammensetzung des Stärkmehls, wie aus folgenden Analysen Mulder's hervorgeht:

---

1) Carl Neubauer (1854), Journ. für prakt. Chem. LXII. p. 193; Pharm. Centralbl. 1854 p. 637.

	Arab. Gummi.	*Senegal-Gummi.*	*Java-Gummi.*	*Theorie.*
Kohlenstoff	44,6	44,4	44,7	44,44
Wasserstoff	6,1	6,1	6,1	6,17
Sauerstoff	49,3	49,5	49,2	49,39
	100,0	100,0	100,0	100,0.

Nach älteren Analysen von Gay-Lussac und Thenard, Göbel und Berzelius enthält das bei 100° getrocknete Gummi noch 1 At. Wasser. Damit stimmen auch die Analysen von Neubauer überein. Dieser Chemiker erhielt bei der Analyse das bei 100° getrocknete (nach der oben angegebenen Methode dargestellte) Arabin:

	Neubauer. I.	II.	*Theorie.*
Kohlenstoff	41,72	42,23	42,11
Wasserstoff	6,50	6,52	6,11
Sauerstoff	51,77	51,24	51,47.

Daraus berechnet sich die Formel $C_{12} H_{11} O_{11}$.

Die wässrige Gummilösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab; nachdem sie mit verdünnter Schwefelsäure gekocht worden ist, verwandelt sich das Gummi zuerst in Dextrin, welches nach rechts ablenkt, und endlich in Krümelzucker [1]).

Beim Reiben von Gummi mit concentrirter Schwefelsäure bildet sich eine wenig gefärbte Masse, die sich nach einiger Zeit bräunt; wenn man zu dem Gemisch Wasser setzt und die Säure mit Kreide sättigt, so erhält man Dextrin. Wenn man das Gemisch von Gummi und concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so schwärzt es sich unter Entwickelung von schwefliger Säure.

Gummipulver absorbirt salzsaures Gas unter Bildung einer schwarzen, weichen Masse.

Salpetersäure greift das Gummi unter Bildung von Schleimsäure und Oxalsäure an; es scheint sich dabei ausserdem eine andere, noch nicht untersuchte krystallisirbare Säure zu bilden. Ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure verwandelt das Gummi in eine explodirende Substanz, welche den vermittelst Cellulose und Stärke erhaltenen ähnlich ist [2]).

---

1) Biot und Persoz, Ann. de Chim. et de Phys. LII. p. 72.

2) Svanberg, Berzelius' Jahresber. XXVII. 389; Pharm. Centralbl. 1848 p. 702; Reinsch, Jahrb. für prakt. Pharm. XVIII. p. 102.

Chlor scheint eine eigenthümliche Säure zu bilden[1]), wenn man es längere Zeit durch eine Gummilösung leitet; wenn man die so behandelte Flüssigkeit mit Kreide sättigt, die filtrirte Lösung concentrirt und mit Alkohol fällt, so erhält man ein zähes Kalksalz, das sich in Wasser auflösen lässt. Beim Behandeln der wässrigen Lösung dieses Salzes mit überschüssigem Kalk, erhält man eine unlösliche Verbindung, welche durch Schwefelsäure zersetzt, eine nicht krystallisirbare, zerfliessliche, in Alkohol wenig lösliche Säure giebt, welche mit allen Basen amorphe Salze bildet.

Jod zeigt mit Gummi keine charakteristische Reaction.

Das Gummi absorbirt in der Kälte Fluorbor und wird dadurch flüssig, ohne sich aber zu färben.

Aetzkali coagulirt Gummilösung; im Ueberschuss angewendet, wird die Flüssigkeit aber wieder klar. Beim Schmelzen von Gummi mit Kalihydrat ist die Reaction dieselbe wie beim Zucker: es entwickelt sich Wasserstoff und der Rückstand besteht aus einem Gemenge von ameisensaurem, essigsaurem und propionsaurem Kali.

Mit Kalk destillirt, giebt das Gummi Metaceton und viel Aceton[2]).

§ 959. Mehrere *Oxyde* gehen mit dem Gummi Verbindungen ein.

Die *Kaliverbindung* wird durch Zusatz von Alkohol zu einem Gemenge von Kali und Gummi dargestellt; sie erscheint als käsiger Niederschlag, der in trockner Gestalt leicht gepulvert werden kann und sich leicht in Wasser löst. Neubauer fand das Arabin-Kali nach der Formel 3 ($C_{12} H_{10} O_{10}$) + K O zusammengesetzt.

Die *Kalkverbindung*. Nach Neubauer verbindet sich das Arabin mit Kalk in mehreren Verhältnissen.

Von der Ansicht ausgehend, dass das gewöhnliche arabische Gummi als eine Verbindung von Arabin mit Kalk, Kali etc. zu betrachten sei, versuchte dieser Chemiker aus dem nur aufgequollenen Arabin (siehe Seite 568) durch Behandeln mit Kalkwasser eine dem arabischen völlig ähnliche Masse darzustellen, welche 2,14 Proc. Kalk enthielt. Durch Behandeln von Arabin mit überschüssigem Kalkwasser und Kalkhydrat wurden die beiden Verbindungen

---

1) Simonin, Ann. de Chim. et de Phys. L. p. 319.

2) Frémy, Ann. de Chim. et de Phys. LIX. p. 5.

6 $(C_{12}H_{10}O_{10})$ + CaO (mit 2,8 Proc. Kalk) und 2 $(C_{12}H_{10}O_{10})$ + CaO (mit 7,95 Proc. Kalk) erhalten.

Die *Barytverbindung*. Auch der Baryt geht mit dem Arabin mehrere Verbindungen ein. Durch Auflösen von aufgequollenem Arabin in Barytwasser, so dass das Arabin etwas im Ueberschusse ist und Fällen mit Alkohol bildet sich die Verbindung 2 $(C_{12}H_{10}O_{10})$ + BaO (Neubauer).

Die *Kupferverbindung* ist ebenfalls löslich. Wenn man einige Tropfen schwefelsaures Kupferoxyd zu einer mit Kali versetzten Gummilösung bringt, so bildet sich ein Niederschlag, der dem Kupferoxydhydrat durchaus ähnlich ist; aber dieser in der Lösung unlösliche Niederschlag löst sich in reinem Wasser auf, und die Lösung lässt sich bis zum Sieden erhitzen, ohne Kupferoxydul abzuscheiden. Diese Reaction ist ein vorzügliches Mittel, um Arabin und Dextrin von einander zu unterscheiden [1]).

Die *Bleiverbindung* erhält man durch Mengen von Gummilösung mit basisch essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd, oder durch Mischen von salpetersaurem Bleioxyd mit einer mit Ammoniak versetzten Gummilösung; es bildet sich ein käsiger, in Wasser unlöslicher Niederschlag, der 38,25 Proc. Bleioxyd enthält und nach Berzelius die Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$, PbO + Aq. hat.

Dieselbe Verbindung bildet sich durch Digeriren von Bleiglätte mit Gummilösung.

Der durch basische Bleisalze entstandene Niederschlag löst sich in überschüssigem Gummi auf; die Kohlensäure der Luft fällt die Flüssigkeit.

§ 960. Die hauptsächlichsten Gummisorten des Handels sind folgende:

α) Arabisches Gummi, Mimosengummi, Acaciengummi wird in Arabien, Aegypten und Nubien von verschiedenen Acaciaarten, wie *Acacia tortilis*, *A. vera*, *A. nilotica*, *A. Seyal etc.* gewonnen.

Es erscheint in ganz farblosen und ziemlich durchsichtigen Stücken; die unreineren Sorten haben eine gelbliche, bräunlichgelbe oder braune Farbe und sind mehr oder weniger durchscheinend. An der Oberfläche sind sie uneben und mit vielen Rissen versehen, verbunden mit einem eigenthümlichen glasähnlichen Glanz. Sie

---

1) Trommer, Ann. der Chem. und Pharm. XXXIX. p. 360.

lassen sich leicht zerreiben und werden an der Luft nicht feucht. Von Wasser werden sie bis auf geringe fremde Beimengungen vollständig aufgelöst. Wiederholt mit concentrirtem starkem Alkohol behandelt, geben sie an denselben das Kalksalz einer organischen Säure, Chlorcalcium und Chlorkalium, essigsauren Kali und eine wachsähnliche Substanz (Chlorophyll) [1]) ab. Der Alkohol scheidet aber keineswegs alle fremden Körper ab, da beim Verbrennen des Gummi nach Löwenthal und Hausmann 3 Proc. Asche zurückbleibt.

Das arabische Gummi findet in den Künsten und Gewerben häufige Anwendung. Man consumirt beträchtliche Quantitäten davon zur Fabrikation der Tinte und des Stiefelfirniss. Zu den meisten gewerblichen Zwecken ist es indessen in der neueren Zeit durch das wohlfeilere Dextrin ersetzt worden. In der Medicin wird es in Form von Syrup oder von Paste verschrieben.

Von ähnlicher Beschaffenheit ist das *Senegalgummi*, das vorzüglich in den Gummiwäldern nördlich vom Senegal gesammelt wird und wahrscheinlich von den Pflanzen *A. Senegal*, *A. Andansonii* u. s. w. herrührt. Es besteht im Allgemeinen aus grössern Stücken, als das arabische Gummi, ist von schwach gelblicher bis röthlicher Farbe, weniger rissig und glänzend und aussen rauh, die Stücke zeigen auf dem Bruche Glasglanz und haben im Innern meist eine Höhlung, sind auch nicht so spröde und mehr hygroskopisch wie das arabische Gummi.

β) Kirschgummi. Es wird in unseren Gegenden von mehreren Bäumen aus der Familie der Rosaceen, wie von den Kirsch-, Pflaumen- und Abricosenbäumen abgesondert. Anfangs flüssig und farblos, färbt es sich und erhärtet während des Trocknens an der Luft. Es kommt in grossen, bräunlichen oder röthlichen durchscheinenden Stücken im Handel vor. Es löst sich nur zum Theil in Wasser, mit welchem es einen dicken Schleim bildet; der lösliche Theil besitzt alle Eigenschaften des Arabins; der aufgequollene Theil ist von Guérin *Cerasin* genannt worden. Nach diesem Chemiker hätte das Cerasin, welches in dem Kirschgummi zu 35 Proc. enthalten ist, die Eigenschaft, sich durch längere Zeit fortgesetztes Sieden in Arabin um-

---

1) Freidank, Annal. der Chem. und Pharm. XX. p. 197. Nach Mulder enthält der bei 130° getrocknete Bleiniederschlag Bleioxyd verbunden mit $C_{12}H_{10}O_{10}$. Neubauer erhielt sehr wenig constant ausfallende Bleiverbindungen des Arabins.

zuwandeln; es gelang aber Guibourt nicht, es auf diese Weise aufzulösen.

γ) *Bassoragummi* (Kutiragummi) scheint von einer Cactusart abzustammen; es ist von weisser oder honiggelber Farbe, auf der Oberfläche mehlartig, in meist flachen oder länglichen Stücken, weniger durchsichtig als arabisches Gummi, aber durchsichtiger als Tragant; es ist geruchlos. Mit Wasser zusammengebracht, schwillt es beträchtlich an und verwandelt sich in eine durchsichtige Gallerte, deren Theilchen in keinem Zusammenhange stehen; auf Zusatz von einer grössern Menge Wasser, setzen sich die gallertartigen Theile ab und werden durch Schütteln in der Flüssigkeit suspendirt. Wasser zieht daraus ungefähr nur 1 Th. Arabin aus. Dem unlöslichen Theil des Bassoragummis hat man den Namen Bassorin gegeben.

Letzteres wird durch Kali und verdünnte Säuren aufgelöst.

δ) *Tragantgummi*, ein Secret von *Astragalus verus*; es kommt in gelblichen, zum Theil wurmförmigen, zähen Stücken vor, die ein spec. Gewicht von 1,384 besitzen, sich in Wasser lösen, darin aber bedeutend aufschwellen und einen zähen, sehr dicken Brei bilden. Der in kaltem Wasser lösliche Theil wird durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt und besitzt alle Eigenschaften des Arabins. Der lösliche Theil bläut Jod und enthält Stärkmehlkörner.

Verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure und Oxalsäure lösen bei längere Zeit fortgesetzter Digestion das Tragantgummi fast vollständig auf; aus der filtrirten Flüssigkeit fällt Alkohol Flocken von Arabin, während viel Krümelzucker gelöst bleibt. Durch fortgesetztes Sieden mit vielem Wasser wird das Arabin auch fast vollständig gelöst.

§ 961. Mehrere Samenkerne, so der Leinsamen, die Quittenkerne etc. geben mit warmem Wasser einen dicken Schleim, der nichts anderes als ein Zellgewebe ist, das eine lösliche Substanz eingeschlossen enthält und durch Absorption von Wasser aufgequollen ist[1]). Wenn man diesen Schleim bei 80 oder 100° mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, so löst er sich vollständig auf und bildet Krümelzucker; der Schleim ist deshalb organisirt gleich der Stärke.

---

1) Schmidt, Ann. der Chem. und Pharm. LI. p. 29; Mulder, Journ. für prakt. Chem. XXXVII. p. 334. Mulder hatte früher den Schleim mit dem Pectin verwechselt.

Beim Verbrennen hinterlässt er stets Asche, und zwar häufig in grösserer Quantität als das Gummi.

Um den löslichen Theil des Schleimes zu gewinnen, schüttelt man Leinsamen in der Kälte mit destillirtem Wasser, filtrirt und erwärmt bis zum Sieden, um das Albumin zu erhitzen; hierauf concentrirt man und fällt mit Alkohol. Um so viel als möglich die Mineralsubstanzen zu entfernen, was indessen nicht vollständig gelingt, ist es rathsam, zur Ausziehung des Schleimes angesäuertes Wasser anzuwenden.

Schmidt fand bei der Analyse von:

	Leinsamen.	*Quittenkernen.*	*Theorie.*
Kohlenstoff	44,6	44,9	44,4
Wasserstoff	6,3	6,2	6,2
Sauerstoff	49,1	48,9	49,4
	100,0	100,0	100,0.

Der Pflanzenschleim ist demnach dem Gummi gleich zusammengesetzt.

Er ist weniger durchscheinend und weniger zerbrechlich, als das gewöhnliche Gummi; er ist ebenfalls löslich in Wasser, die Lösung ist aber weniger klar und weniger fadenziehend. 1 Th. Quittenkerne machen 24 Th. Wasser syrupartig. Diese Lösung wird durch einige Säuren und Salze, welche die Gummilösung nicht verändern, gefällt.

Die Asche des Pflanzenschleims besteht aus kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk; bisweilen enthält sie auch Magnesia, Kali und Eisen.

Salpetersäure verwandelt den Pflanzenschleim in Oxalsäure und Schleimsäure. Dass verdünnte Schwefelsäure denselben in Krümelzucker verwandelt, ist schon angegeben worden.

Der Schleim gewisser Malvaceen und Borragineen ist nach Schmidt nichts anderes als ein Agglomerat von Stärkmehlkörnchen.

Nitroderivate der Cellulose und des Stärkmehls.

§ 962. Schiessbaumwolle. Beim Behandeln von Cellulose mit concentrirter Salpetersäure erhält man Substanzen, welche

sich durch die Eigenschaft auszeichnen, beim Erwärmen oder beim Berühren mit einem brennenden Körper zu explodiren. Diese Substanzen lassen sich mit Baumwolle, Papier und im Allgemeinen mit den meisten holzähnlichen Körpern darstellen; sie sind bekannt unter dem Namen *Schiessbaumwolle, Schiesswolle, Pyroxylin, Fulmicaton etc.*

Die Zusammensetzung dieser explosiven Producte variirt innerhalb gewisser Grenzen je nach den Bedingungen, unter welchen sie dargestellt worden sind; es ist selbst ausserordentlich schwierig, sie von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Da dieselben jedoch ohne alle Gasentwickelung erhalten werden, so kann man annehmen, dass sie die Elemente der Cellulose, minus die Elemente des Wassers, plus zwei- oder dreimal die Elemente der Salpetersäure enthalten; sie sind demnach zu betrachten als Cellulose, in welcher 2—3 At. Wasserstoff durch ihr Aequivalent Untersalpetersäure NO_4 ersetzt worden sind.

Folgende Analysen [1] kommen der Zusammensetzung nahe:

von *Binitro-Cellulose*, $C_{12}H_8(NO_4)_2O_{10}$:

	Domonte u. Ménard.	*Béchamp.*		*Theorie.*
Kohlenstoff	28,5	28,5	27,9	28,6
Wasserstoff	3,5	3,5	3,5	3,2
Stickstoff	11,6	10,5	11,1	11,1
Sauerstoff	,,	,,	,,	47,1.

1) Flores Domonte und Ménard, Recueil des trav. de la Société d'émulat. pour les sciences pharm. Avril 1847 p. 104; Poggend. Annal. LXX. p. 320; Béchamp, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXVII. p. 207; Gladstone, Philos. Magaz. 1847; Vankerckhoff und Reuter, Journ. für prakt. Chem. XL. p. 272; Schmidt und Hecker, ibid. XL. p. 258; Pelouze, Compt. rend. XXIII. p. 892; Poggend. Annal. LXXI. p. 144; Péligot, Compt. rend. XXIII. p. 1085; XXIV. p. 2; W. Crum, Ann. d. Chem. u. Pharm. LXII. p. 240. — Eine Zusammenstellung aller Resultate siehe Liebig u. Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 1133.

Die Analysen von Domonte und Ménard beziehen sich auf Schiessbaumwolle, die durch Aether von allen löslichen Theilen befreit worden war; die Analysen von Béchamp auf bei 100° getrocknetes Collodium.

von *Trinitro-Cellulose*, $C_{12}H_7(NO_4)_3O_{10}$:

	Gladstone.		*Vankerckhoff u. Reuter.*		*Schmidt u. Hecker.*		*Pelouze.*		*Theorie.*
Kohlenstoff	26,1	27,9	21,6	25,0	24,8	26,1	25,2	25,8	24,1
Wasserstoff	3,2	3,3	2,5	2,6	2,7	2,9	2,9	3,2	2,3
Stickstoff	13,1	14,1	13,8	14,3	12,3	13,5	12,6	13,0	14,1
Sauerstoff	„	„	„	„	„	„	„	„	59,5
									100,0.

Mehrere der vorstehenden Analysen scheinen mit Gemengen ausgeführt worden zu sein. Es ist auch möglich, da die Säuren die Cellulose in Krümelzucker verwandeln, dass die Salpetersäure in gewissen Fällen mit dieser Umwandelung beginnt, ehe sie das explosive Product bildet. Zwei von Péligot angestellte Analysen der Schiessbaumwolle scheinen in der That auf Binitro-Glucose, $C_{12}H_{10}(NO_4)_2O_{12}$ zu deuten:

	Péligot.		*Theorie.*
Kohlenstoff	22,3	23,3	22,8
Wasserstoff	2,6	2,9	2,8
Stickstoff	„	„	13,6
Sauerstoff	„	„	60,8
			100,0.

Nicht nur die Zusammensetzung der Schiessbaumwolle zeigt Differenzen, sondern auch ihre Eigenschaften bieten grosse Verschiedenheiten dar: je nach der Darstellungsart ist sie bald in weingeisthaltigem Aether löslich, bald darin unlöslich. Dieses Verhalten der Löslichkeit hat in molekularen Unterschieden seinen Grund, die noch nicht gehörig erhellt sind; sie scheinen nicht von der Zusammensetzung dieser Producte abhängig zu sein, denn bei den oben angeführten Analysen findet man eine hinreichende Uebereinstimmung zwischen den Resultaten von Domonte und Ménard, und denen von Béchamp, obgleich sie mit verschiedenen Modificationen erhalten worden sind.

§ 963. Wie schon angegeben, lassen sich die explosiven Körper mit Baumwolle [1]), Leinwand, Papier u. s. w. erhalten. Es

1) Ueber die Darstellung und die Eigenschaften der Schiessbaumwolle siehe ausser den genannten Autoren: Schönbein, Compt. rend. XXIII. p. 612, 678; Otto, Knop, Bley etc., ibid. p. 807; Gaudin, ibid. p. 980; Payen, ibid.

genügt z. B., Baumwolle 12 — 15 Minuten lang in Salpetersäurehydrat (NO_5, HO) zu tauchen; die Baumwolle scheint gänzlich unverändert geblieben zu sein, wenn sie aber aus der Flüssigkeit herausgenommen, mit grossen Mengen von Wasser ausgewaschen und vorsichtig getrocknet worden ist, so hat man ein Product ganz von dem Ansehen der Baumwolle, welches bei Annäherung einer glühenden Kohle sogleich explodirt.

Es giebt eine grosse Anzahl von Vorschriften zur Darstellung der Schiessbaumwolle, eine vorzügliche Vorschrift ist die folgende: Man mengt starke Salpetersäure, am besten NO_5, HO mit einem Aequivalent Schwefelsäure (SO_3, HO); das Gemenge beider Säuren lässt man erkalten und taucht dann in die Säure Baumwolle, so aber, dass diese vollkommen von der Säure bedeckt ist; ragt ein Theil der Baumwolle über die Flüssigkeit empor, so erfolgt leicht Erhitzung und Zersetzung eines Theiles der Salpetersäure unter Entwickelung rother Dämpfe; tritt dieser Fall ein, so muss man frische, kalte Säure auf die Stelle giessen, und durch Umrühren die weitere Zersetzung zu verhindern suchen, oder auch die ganze Masse schnell in Wasser werfen, weil sonst die Hitze bis zur Verbrennung sich steigern kann.

Anstatt der Salpetersäure kann man auch eine angemessene Menge Salpeter zu der Schwefelsäure hinzufügen.

Wenn bei dieser Operation die Cellulose gänzlich in Trinitro-Cellulose übergeht, so müssen 100 Th. Baumwolle 185 Th. Schiessbaumwolle geben; wenn sie sich in Binitro-Cellulose verwandelt, müssen 100 Th. Baumwolle 155 Th. Schiessbaumwolle bilden. Die Versuche gaben ein mittleres Resultat; 100 Th. Baumwolle gaben:

Pelouze (bei 10 Versuchen)	168—170	Th. Schiessbaumwolle,
Schmidt und Hecker	169	,, ,,
Vankerckhoff und Reuter	176,2	,, ,,
W. Crum	178	,, ,,

Die Schiessbaumwolle ist unlöslich in Wasser, Alkohol und

---

p. 999; XXIV. p. 85; Salmon, ibid. XXIII. p. 1117; Vry, ibid. XXIV. p. 19; Bonjen, ibid. XXII. p. 190. — Eine Zusammenstellung findet sich Journ. f. prakt. Chem. XL. p. 193; siehe auch Payen, Gewerbschemie, übersetzt von Fehling p. 340.

Essigsäure; in der Kälte löst sie sich auch nicht selbst in überschüssiger Salpetersäure (Pelouze), sie löst sich aber bei 80—90° in Salpetersäuremonohydrat. Concentrirte Schwefelsäure fällt aus der salpetersauren Lösung weisse Flocken von unveränderter Schiessbaumwolle; Wasser fällt aus dieser Lösung einen weissen, flockigen Körper von bitterem Geschmack, der sich in Alkohol, sowie in einer grossen Menge Wasser löst (De Vry).

Nach Béchamp[1]) kann man aus der Schiessbaumwolle wieder Baumwolle darstellen, wenn man bei der Temperatur des siedenden Wassers eine concentrirte Lösung von Eisenchlorür auf Schiessbaumwolle einwirken lässt, das Eisensalz nimmt eine dunkle Farbe an und es lässt sich reines Stickoxydgas auffangen. Wenn man die Operation unterbricht, sobald die Gasentwickelung aufgehört hat, kann man mit Eisenoxyd imprägnirte Baumwollenfasern aus dem Gefässe herausnehmen.

Concentrirte Schwefelsäure löst Schiessbaumwolle auch, aber schwieriger als Baumwolle auf; beim Erhitzen bis auf 100° bräunt sie sich unter Gasentwickelung.

Frisch bereitet und im noch feuchten Zustande löst sich die Schiessbaumwolle nur langsam bei gewöhnlicher Temperatur in mittelstarker Kalilauge auf; bei 60° geht die Lösung schneller vor sich. Wenn man die Lösung mit Essigsäure schwach übersättigt, so entwickelt sie Stickstoffoxydgas; durch Eisenvitriol wird sie dunkelgefärbt. Essigsaures Bleioxyd erzeugt in der mit Essigsäure gesättigten Flüssigkeit einen gelblichen Niederschlag; in der von demselben abfiltrirten Flüssigkeit bildet basisch essigsaures Bleioxyd von Neuem einen Niederschlag. Letzterer giebt mit Schwefelwasserstoff zersetzt eine Lösung mit den Reactionen der Weinsäure[2]) (Vankerckhoff).

---

1) Béchamp, Compt. rend. XXXVII. p. 134; Journ. für prakt. Chem. LX. p. 187; Pharm. Centralbl. 1853 p. 703; Liebig und Kopp's Jahresber. 1853 p. 550.

2) Es wäre von Interesse, durch neue Versuche die Angabe Vankerckhoff's zu bestätigen. Nach diesem Chemiker hinterlässt die im Wasserbade abgedampfte saure Flüssigkeit einen Syrup, der sich nach und nach aufbläht und in eine schwammige und gefärbte, in Wasser und Alkohol lösliche Masse verwandelt. Dieses Product enthält $C_8 H_5 O_{11}$ (d. i. Weinsäurehydrat minus H O). Der mit basisch essigsaurem Bleioxyd erhaltene Niederschlag enthielt 3 ($C_8 H_4 O_{10}$, 2 Pb O) + 8 Pb O. Vankerckhoff fand $C_4H_2O_4$, PbO in dem Niederschlag, der durch essigsaures Bleioxyd in der mit Essigsäure gesättigten Kalilösung entstanden war.

Reine Schiessbaumwolle absorbirt Fluorbor, ohne dass sich dieselbe färbt oder ihre entzündliche Eigenschaft verliert. Wenn sie mit etwas gewöhnlicher Baumwolle, von unvollkommener Einwirkung der Salpetersäure herrührend oder direct zugesetzt, vermischt ist, so detonirt sie, sobald sie mit Fluorborgas zusammenkommt [1]).

§ 964. Bei längerem Aufbewahren erleidet die Schiessbaumwolle eine freiwillige Zersetzung, welche zuweilen mit einer Selbstentzündung endigt, dabei entwickeln sich Wasserdämpfe und salpetrige Säure, und der rückständige Theil enthält Ameisensäure. Diese Zersetzung tritt namentlich bei demjenigen Präparate ein, zu dessen Darstellung eine grössere Menge Schwefelsäure angewendet wird. Beim Trocknen in warmer Luft beginnt die Zersetzung erst bei 100° und schreitet nur langsam fort, wenn die Schiessbaumwolle vorher im leeren Raume völlig getrocknet war, sie beginnt aber schon weit unter 100°, wenn das Präparat nicht ganz getrocknet war oder wenn der Luftstrom feucht ist. Im letzteren Falle entwickeln sich salpetersaure Dämpfe, der Verlust steigert sich bis an 30 Proc., und wenn die Operation weiter fortgesetzt wird, endigt sie gewöhnlich mit einer Explosion.

Die Angaben über die Temperatur, bei welcher die Schiessbaumwolle sich entzündet, sind sehr verschieden, was in dem durch verschiedene Bereitungsweisen nicht gleichen Product seinen Grund haben mag. Einmal soll die Entzündung in einem trocknen Luftstrom bei + 43° vorgekommen sein, häufig liess sie sich bei 90—100° ohne Gefahr trocknen. Durch heftigen Stoss entzündet sich die Schiessbaumwolle ebenfalls und auch hierbei hat man ungleiche Erscheinungen beobachtet. Bisweilen soll nur der getroffene Theil explodiren, ohne die nebenliegenden Theile mit zu entzünden, andere Male ist auch der nicht getroffene Theil in die Explosion hineingezogen.

Das bei der Explosion der Schiessbaumwolle entstehende Gasgemenge besteht aus Kohlenoxyd, Kohlensäure, Stickoxyd, Stickstoff und Wasserdampf. 1 Gr. zwischen 90 und 100° getrockneter Schiessbaumwolle gab Hecker und Emil Schmidt 588 Kubikcentimeter eines Gasgemenges (bei 0° und 760 Millimetern), welches in 100 Th. enthielt:

---

1) Berthelot, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXVIII. p. 88.

Kohlensäure	20,8
Stickstoffoxyd	17,2
Kohlenoxyd	37,6
Stickstoff	4,0
Entzündliches Gas	4,6
Wasserdampf	15,8
	100,0.

Man hat ferner bei der Explosion der Schiessbaumwolle die Bildung einer kleinen Menge einer Cyanverbindung, welche salpetersaures Silberoxyd fällt, bemerkt[1]).

Man hat die Schiessbaumwolle als Ersatzmittel für das Schiesspulver vorgeschlagen; es sind aber bis jetzt keine so günstigen Resultate erhalten worden, dass man Hoffnung hätte, das Pulver in den Gewehren und Geschützen durch Schiessbaumwolle zu ersetzen. Die Hauptmängel, welche sich im Vergleich mit dem Schiesspulver herausstellen, sind folgende: die zerstörende Einwirkung auf die Gewehre und Geschütze (die Zerstörung ist theils mechanisch, theils chemisch; letztere wird durch die bei der Zersetzung frei werdenden sauren Dämpfe bewirkt); eine grosse Ungleichmässigkeit in der Wirkung (ein Präparat von derselben Bereitungsweise sprengt an dem einen Tag den Lauf des Gewehres, an dem anderen Tage ist die Wirkung so schwach, dass die Kugel wenige Schritte vor dem Lauf niederfällt); in stark comprimirtem Zustand wirkt die Schiessbaumwolle nicht; die Anfertigung der Patronen und Kartuschen geht überaus langsam von Statten, weil dieselbe nicht abgemessen werden kann, wie das Pulver; abgesehen endlich von den bisher aufgezählten Mängeln ist die zu leichte Entzündlichkeit des Pyroxylins allein schon hinreichend, um dasselbe von der Verwendung als Schiessmaterial völlig auszuschliessen[2]).

§ 965. Der in weingeisthaltigem Aether lösliche Theil der Schiessbaumwolle hat mehrere nützliche Anwendungen gefunden, so in der Chirurgie zum schnellen Verschliessen von Schnittwunden statt des englischen Pflasters, zur Erzeugung photographischer Bilder auf Glas, als wasserdichter Ueberzug statt des Harzfirniss etc. Die Lösung dieser Substanz ist unter dem Namen *Collodium* bekannt;

1) Fordos und Gelis, Compt. rend. XXIII. p. 982.

2) Vergl. Payen, Gewerbschemie, übers. von Fehling p. 343; G. Werther, Die unorgan. Chemie 1852 Bd. II. p. 189.

wenn man dieselbe der Luft aussetzt, so verdunstet der darin enthaltene Aether und hinterlässt ein dünnes, festes Häutchen, das in Wasser und Weingeist vollkommen unlöslich ist, und mit der trocknen Hand gerieben, in hohem Grade negativ elektrisch wird. Eine vollkommen zusammenhängende und luftdichte Platte von Collodium kann so dünn dargestellt werden, dass sie die Farben der Newton'schen Ringe zeigt.

Legray stellt durch folgendes Verfahren eine Schiessbaumwolle dar, die sich vollständig in Aether löst: Man mischt 80 Gr. pulverisirten und getrockneten Kalisalpeter mit 120 Gr. englischer Schwefelsäure; die breiartige Mischung wird, wenn sie sich zu stark erhitzt haben sollte, durch Eintauchen des Gefässes in kaltes Wasser abgekühlt; hierauf bringt man 4 Gr. getrockneter Baumwolle hinein und arbeitet sie mit einem Porcellan- oder Glasspatel etwa fünf Minuten lang darin herum. Man bringt nun das Ganze in eine Schale mit Regenwasser, und sucht so schnell als möglich durch Zupfen und Drücken die Säure von der Baumwolle zu trennen. Nachdem durch mehrmaliges Auswaschen mit erneuerten Portionen frischen Wassers alle Säure entfernt worden, trocknet man die Baumwolle in gelinder Wärme.

Nach Mann [1]) kommt es bei der Bereitung der Collodiumbaumwolle vorzüglich auf den Wassergehalt der Schwefelsäure, auf die Temperatur und Zeit bei der Einwirkung und auf die Gegenwart einer gewissen Menge Untersalpetersäure in der Salpetersäure an. Eine Schwefelsäure von 1,830 — 1,835 bei 15° (enthaltend 94 Proc. Monohydrat), eignet sich am besten zur Zersetzung des Salpeters. In einem Glascylinder übergiesst man 20 Th. gepulverten Salpeter mit 31 Th. Schwefelsäure und rührt beide so lange um, bis der Salpeter ganz zergangen ist. In die noch heisse Mischung, deren Temperatur aber höchstens 50° betragen darf, trägt man alsdann die Baumwolle ein und arbeitet gut durch, worauf man den Cylinder mit einer Glasplatte bedeckt und das Ganze ungefähr 24 Stunden lang bei einer Temperatur von 28—30° stehen lässt. Das Gemenge wird mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis die zurückblei-

---

1) Mann (1853), Journ. für prakt. Chem. LIX. p. 241; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVIII. p. 381; Pharm. Centralbl. 1853 p. 393; Liebig und Kopp's Jahresber. 1853 p. 547.

bende Wolle nicht mehr sauer reagirt. Die noch feuchte Wolle wird zuletzt durch die Behandlung mit kochendem Wasser von den letzten Spuren schwefelsauren Kalis, die von der Faser der Baumwolle hartnäckig zurückgehalten werden, befreit. Bleibt die Baumwolle 5—6 Tage lang bei ungefähr 30° in der Mischung liegen, so gewinnt die Collodiumwolle nur an Güte. Eine 10—20 Minuten lange Behandlung der Baumwolle giebt ein vollkommenes Präparat.

Auch mit Natronsalpeter kann Collodiumwolle erhalten werden; man wendet an 38 Th. Schwefelsäure von 1,80 spec. Gewicht, 17 Th. Natronsalpeter und ½ Th. Baumwolle.

Nach Béchamp erhält man stets lösliche Schiessbaumwolle, wenn man die Baumwolle noch heiss in das Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure eintaucht und nicht wartet, bis dasselbe erkaltet ist; im entgegengesetzten Falle ist das Product unlöslich, man kann es aber löslich machen, indem man es ein zweites Mal in das warme Gemenge der Säure mit dem Salpeter eintaucht.

Essigäther, essigsaures Methyloxyd, Holzgeist und Aceton lösen gleichfalls die Collodiumwolle auf; alkoholfreier Aether scheint auf dieselbe nicht einzuwirken.

§ 966. Xyloïdin, Pyroxam, Nitramidin, Nitrostärke. Wenn man Stärkmehl mit Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht mischt, so löst sich die Stärke nach einigen Minuten vollständig auf; die vollkommen klare Flüssigkeit ist etwas gelblich gefärbt und es ist keine Gasentwickelung zu bemerken. Auf Zusatz von Wasser zur Flüssigkeit schlägt sich eine weisse, körnige Masse nieder [1]), und die filtrirte Flüssigkeit giebt beim Abdampfen einen kaum sichtbaren Rückstand. Bleibt die Lösung der Stärke in der Salpetersäure längere Zeit stehen, ehe man sie durch Wasser fällt, so entwickelt sich Stickoxyd und man erhält fast keinen Niederschlag. An dessen Stelle findet man

1) Braconnot (1833), Ann. de Chim. et de Phys. LII. p. 290; Poggend. Annal. XXIX. p. 176; Ann. der Chem. u. Pharm. VII. p. 248; Pelouze, Compt. rend. VII. p. 713; Ann. der Chem. und Pharm. XXIX. p. 39; Journ. für prakt. Chem. XVI. p. 168; Compt. rend. XXIII. p. 892; Buys Ballot, Scheikund. Onderzoek. I. p. 274; Ann. der Chem. und Pharm. XLV. p. 47; Journ. f. prakt. Chem. XXXI. p. 209. Letzterer Chemiker fand, dass beim Behandeln von Nitrostärke mit verdünnter Kalilauge ein Theil sich auflöst, während ein anderer Theil selbst bei mehrtägiger Digestion ungelöst bleibt. Aus dem aufgelösten Theil fällt Essigsäure weisse Flocken.

dann in der Flüssigkeit eine Säure (Zuckersäure? § 682), und es bildet sich bei dieser Reaction weder Kohlensäure noch Oxalsäure. 100 Th. trocknes Stärkmehl geben durch Auflösen in starker Salpetersäure und Fällen in Wasser im günstigsten Falle 128—130 Th. des weissen Körpers (Pelouze).

Nach dem Trocknen erscheint der Niederschlag als weisses Pulver [1]), welches bei 180° sich entzündet und lebhaft unter Zurücklassung eines beträchtlichen Kohlerückstandes verbrennt. Er detonirt auch durch Schlag und Stoss. Er ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Pelouze giebt dem Xyloïdin die Formel $C_{12} H_9 (N O_4) O_{10}$, welche die Zusammensetzung der Mononitrostärke ausdrückt. (Nach dieser Formel geben 100 Th. Stärkmehl 128 Th. Xyloïdin.)

Durch Einwirkung eines Eisenoxydsalzes lässt sich aus dem Xyloïdin Stärkmehl regeneriren (Béchamp).

Das Xyloïdin unterscheidet sich von der Schiessbaumwolle (Bi- oder Trinitro-Cellulose) dadurch, dass es sich leicht in Salpetersäure auflöst; diese Auflösung wird leicht unter Bildung der oben erwähnten zerfliesslichen Säure zersetzt.

Es detonirt auch minder heftig als die Schiessbaumwolle.

Schwefelsäurederivate der Cellulose und der mit derselben isomeren Körper.

§ 967. Beim Zusammenreiben von Stärkmehl oder Gummi mit concentrirter Schwefelsäure, entsteht eine Verbindung, welche der mit Krümelzucker erhaltenen gleich zu sein scheint.

Zucker.

Syn.: Rohrzucker, krystallisirbarer Zucker, gewöhnlicher Zucker.

Zusammensetzung: $C_{12} H_{11} O_{11}$ oder vielmehr $C_{24} H_{22} O_{22}$.

§ 968. Der Zucker [2]) findet sich in dem Pflanzenreich ausserordentlich verbreitet; er findet sich in dem Zuckerrohr, dem Mais,

---

1) Ueber das Drehungsvermögen einer Lösung von Kartoffelstärkmehl in concentrirter Salpetersäure siehe Biot, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XI. p. 109.

2) Bouillon-Lagrange, Ann. de Chim. LXXI. p. 91; Berzelius, ibid. XCV. p. 59; Daniell, Ann. de Chim. et de Phys. X. p. 221; Braconnot, ibid.

in dem Safte des Zuckerahorns und der Birke, in der Runkelrübe, Mohrrübe, weissen Rübe, in den Bataten, in den Nektarien vieler Blüthen, in den Melonen, Bananen und den meisten der tropischen Früchte. Man stellt ihn aus dem Zuckerrohr und der Runkelrübe dar.

Der Zucker ist noch nicht künstlich dargestellt worden.

Man kannte ihn schon im Alterthume. Nach Europa scheint er erst durch die Eroberungen Alexander des Grossen gebracht worden zu sein. Wie so viele andere Genussmittel des täglichen Lebens hat auch der Zucker sich erst durch den Arzneischatz Bahn ins tägliche Leben gebrochen. Bis dahin scheint sehr lange Zeit verflossen zu sein, und es ist wahrscheinlich, dass erst durch die Kreuzzüge der Gebrauch des Zuckers in dem nördlichen Europa bekannt wurde. Allgemein wurde erst sein Gebrauch seit der Entdeckung Amerika's und der Errichtung von Zuckerplantagen in Westindien. Man schreibt den Arabern die Entdeckung des Krystallisirens und Reinigens des Zuckers zu.

Am Ausgange des vorigen Jahrhunderts machte der Chemiker Marggraf, Director der physischen Sektion der Akademie der Wissenschaften zu Berlin, die ersten Versuche, Zucker aus der Rübe auszuziehen. Die Untersuchungen von Marggraf geriethen indessen in Vergessenheit, und erst fast ein halbes Jahrhundert später nahm ein anderer Berliner Chemiker Achard den früher angeregten Gedanken wieder auf und führte ihn praktisch in grösserer Ausdehnung durch. Nachdem er sich überzeugt hatte, dass die Runkelrübe (*Beta vulgaris*) mit ihren Abarten den meisten Zucker liefere [1]), legte er auf dem ihm vom König geschenkten Gute zu Cunern in Schlesien die erste Zuckerfabrik an und verarbeitete dort täglich 3500 Kilogr. Rüben. Vielleicht würden aber auch Achard's Bestrebungen, ohne weitere Verbreitung zu finden, untergegangen sein, wenn sie nicht in eine Zeit gefallen wären, welche nothwendig alle Blicke diesem Gegenstande zuwenden musste — in die Zeit des Continentalsystems. Es gehörte zu den riesenhaften Plänen Napoleon's, dass er die Eng-

---

XII. p. 189; LXVIII. p. 387; Biot, ibid. LII. p. 58; Péligot, ibid. LXVII. p. 113; Journ. für prakt. Chem. XXIV. p. 364.

1) Procédé d'extraction du sucre de bette communiqué par Achard, Ann. de Chim. XXXII. p. 163.

länder, denen er auf dem Meere nichts anhaben konnte, durch Absperrung des Handels lähmen, den Continent aber zur vollständigen Unabhängigkeit von dem Inselreiche führen wollte. Unter diesen Umständen war es natürlich, dass der einheimischen Zuckerfabrikation bei dem hohen Gewinnste, der vor Augen lag, grosse Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Und so kam es, dass nach und nach in der Zuckerfabrikation aus Runkelrüben in Deutschland und Frankreich ein üppig wuchernder Industriezweig entstand [1]).

Gay-Lussac und Thénard, Prout und Berzelius haben die chemische Zusammensetzung des Zuckers festgestellt.

§ 969. Gewinnung des Zuckers aus dem Zuckerrohr. Nach zwei Analysen von Péligot und von Dupuy enthält das frische Zuckerrohr:

Zucker	18,0	17,8
Wasser	72,1	72,0
Holzfaser	9,9	9,8
Salze		0,4.

Das reife Rohr wird zwischen Walzenpressen ausgepresst, der ausgepresste Saft (*Vesou*) enthält nach Péligot:

Zucker	20,9
Wasser	77,2
Unorganische Salze	1,7
Organische Stoffe	0,2.

Das ausgepresste Rohrstroh heisst Bagasse und wird als Brennmaterial verwendet. Der Zuckersaft hat in Folge eines Gehaltes an eiweissähnlichen Substanzen grosse Neigung, sich zu verändern, weshalb er möglichst schnell verarbeitet werden muss. Man erhitzt ihn zu diesem Zweck mit Kalk, von welchem man 0,01—0,03 Proc. des Saftes in Gestalt von Kalkmilch zusetzt und erhitzt. Es bildet sich unter Gerinnung der eiweissähnlichen Substanzen ein flockiger Körper, der sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit abscheidet und vermittelst eines Schaumlöffels abgenommen wird. Der klare Saft wird hierauf in Pfannen verdampft. Der gehörig eingekochte Zuckersaft wird in grosse, flache Kisten gebracht, wo er beim Abkühlen zum Theil krystallisirt. Die körnig krystallinische Masse bringt man

1) Stölzel, Die Entstehung und Fortentwickelung der Rübenzuckerfabrikation, Braunschweig 1851; siehe auch Knapp's Chem. Technolog. Bd. II. p. 150; Payen's Gewerbchemie, übersetzt von Fehling p. 385.

in Formen und lässt darin die Krystallisation beendigen und die Melasse (Syrup) abtropfen.

Der durch diese Operationen erhaltene Zucker wird nach Europa gebracht und führt die Namen *Rohzucker*, *Farinzucker*, *Moscovade*, *Cassonade;* er erscheint als gelbliches, körniges Pulver, ist noch mit Melasse imprägnirt und mit fremden Substanzen verunreinigt, die ihm einen mehr oder weniger unangenehmen Geschmack ertheilen; daher die Nothwendigkeit, ihn zu raffiniren.

Die Raffination des Rohzuckers besteht darin, ihn in einem Dritttheil seines Gewichtes Wasser aufzulösen, die Lösung mit Thierkohle und Rindsblut (oder Eiweiss) zu kochen, und die durch diese Körper entfärbte Flüssigkeit krystallisiren zu lassen. Das Albumin des Blutes hüllt während des Coagulirens alle in dem Syrup suspendirten Theile ein und bewirkt auf diese Weise eine schnelle Reinigung. Eigenthümlich beschaffene Filter (Taylor's und Dumont's Filter) dienen dazu, den so geklärten Syrup von den unlöslichen Theilen zu trennen. Der Syrup wird hierauf in den sogenannten Vacuumpfannen abgedampft, in welchen das Sieden der Zuckerlösung in einem luftverdünnten Raume vor sich geht und daher die Entfernung des Wassers bei verhältnissmässig niedriger Temperatur auszuführen ist. (Man wendet die Apparate von Howard, von Roth, Derosne, Brame-Chevallier u. s. w. an.) Sobald der Syrup 42 bis 43° Baumé zeigt, bringt man ihn in die Kühlpfannen, die vermittelst eines doppelten Bodens mit Dampf erwärmt werden, damit durch schnelles Erkalten der Zucker nicht verworren krystallisire, weil sonst der Syrup nicht abfliessen würde. Wenn der Zuckersaft körnig geworden ist, bringt man ihn in die Zuckerhutformen, konische, aus gebranntem Thon oder aus glasirtem Eisenblech bestehende Gefässe, an deren Spitze eine Oeffnung das Ausfliessen der Melasse nach erfolgter Krystallisation vermittelt.

Sobald nichts mehr abfliesst, schreitet man zum Decken der Zuckerhüte; dieses Decken ist nichts Anderes als ein Auswaschen der Zuckerbrote mit farblosen Zuckerlösungen, die nichts vom krystallisirten Zucker, wohl aber die Melasse aufnehmen und dieselben beim allmäligen Durchsickern verdrängen. Man hat zwei Methoden zum Decken, die ältere mit Thonbrei, die neuere mit Zuckersyrup selbst.

Der durch diese Behandlung vollkommen weiss erhaltene Zucker

führt den Namen *Raffinade*; die noch zuckerhaltigen bei den verschiedenen Operationen abfallenden Syrupe werden noch zur Darstellung geringerer Zuckersorten benutzt, und der letzte nicht krystallisirbare Rückstand auf Weingeist (Rum) verarbeitet.

Der in grossen Krystallen vorkommende Zucker führt den Namen **Kandiszucker**, der je nach dem Grade der Reinheit weiss oder gelb ist. Man gewinnt ihn, wenn der Zuckersyrup in hölzernen mit Bindfaden durchzogenen Gefässen einer langsamen Krystallisation überlassen wird.

Die unter dem Namen *Gerstenzucker* bekannte Zuckersorte verdankt ihren Namen einem früher gebräuchlichen, schwachen Zusatz von Gerstenextract. Um ihn darzustellen, löst man 100 Th. Zucker in 34 Th. heissem Wasser und kocht die Lösung ein, bis eine Probe sich sehr brüchig zeigt. Man giesst dann die Masse auf Metall- oder Marmortafeln, die mit sehr wenig Olivenöl bestrichen sind, entweder in dünnen Streifen, oder man zerschneidet die fast erkaltete Masse mit einer Scheere in dünne Streifen, die man zusammendreht oder auf Platten zusammenrollt und erkalten lässt. Die hellere Sorte wird *Aepfelzucker* genannt. Zuweilen zerschneidet man den geschmolzenen Zucker in kleine Täfelchen, wobei man vorher ihm die verschiedenartigsten Zusätze giebt, um beliebige Farben hervorzubringen oder der Masse einen bestimmten Geschmack zu geben.

§ 970. **Gewinnung des Rübenzuckers.** Péligot, dem wir vielfache Analysen der Rüben verdanken, fand in fünf verschiedenen Untersuchungen 5—14,4 Proc. Zucker. Als Norm giebt er folgende Zusammensetzung:

Zucker	10,5
Wasser	83,5
Holzfaser	0,8
Albumin, Salze etc.	5,2
	100,0.

Neuerdings hat man auch nicht unbeträchtliche Mengen von Asparagin in der Rübe gefunden.

Bei der Darstellung des Zuckers werden die Rüben gewaschen und auf einer Reibmaschine zu einem Brei gerieben. Der Brei wird darauf ausgepresst. Der Saft hat, je nachdem er längere oder kürzere Zeit der Luft ausgesetzt war, eine braune bis schwarze Farbe.

Der Saft wird sodann durch Kalk, Filtriren durch Thierkohle geläutert, eingekocht und zum Krystallisiren hingestellt.

Da die Rüben sich sehr leicht verändern, so lange als sie Wasser enthalten, hat Schützenbach das Maceriren anstatt des Zerreibens und Auspressens vorgeschlagen; zu diesem Zwecke werden die Rüben in Würfel geschnitten und getrocknet und dann nach Bedarf mit Wasser ausgezogen.

Aus dem Zuckerrohr und der Rübe die grösstmöglichste Zuckermenge erster Qualität und von tadellosem Geschmack abzuscheiden, ist in der neueren Zeit das Bestreben einer grossen Anzahl von Chemikern gewesen. Es seien im Folgenden einige der wichtigeren der vorgeschlagenen Verfahren angeführt. Nach Rousseau [1]) geschieht die Läuterung des Rübensaftes mit einer 3—4 Mal so grossen Kalkmenge, als bisher üblich, — einer Kalkmenge, welche hinreichend sein soll, um allen vorhandenen Zucker in Zuckerkalk zu verwandeln. Sobald der Saft bis auf 55° erhitzt worden ist, setzt man den mit der sechsfachen Wassermenge angerührten Kalk hinzu, erhöht die Temperatur auf 80—90°, lässt den Niederschlag absetzen, zieht die Flüssigkeit ab und lässt sie durch ein Filter laufen. Der völlig klare Saft wird mit Kohlensäure behandelt. Es fällt kohlensaurer Kalk nieder. Der Saft wird, nachdem die überschüssige Kohlensäure durch Sieden ausgetrieben worden, auf ein mit Thierkohle beschicktes Filter gebracht. Das Filtrat — eine reine Zuckerlösung — wird dann wie gewöhnlich behandelt.

Melsens [2]) hat, wie bereits Eduard Stolle im Jahre 1838, zweifach schwefligsauren Kalk zur Läuterung des Rohr- und Rübensaftes vorgeschlagen, da die Säure dieses Salzes als Antisepticum die Veränderung der in den Zuckersäften enthaltenen eiweissähnlichen Körper bei Zutritt der Luft verhindert. Es scheint jedoch nicht, als ob dieses Verfahren in der Praxis erhebliche Vortheile darböte.

Mialhe [3]) glaubt, dass oxalsaures Thonerdehydrat vortheilhaft zur

---

1) Rousseau (1850), Dingl. Journ. CXVI. p. 297; CXVIII. p. 221.

2) Melsens (1849), Ann. der Chem. und Pharm. (3) XXVII. p. 273; Ann. der Chem. und Pharm. LXXII. p. 101; Journ. für prakt. Chem. XLIX. p. 76; Pharm. Centralbl. 1849 p. 797; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1849 p. 700.

3) Mialhe, Compt. rend. XXII. p. 301.

Entfernung des Kalkes aus den geläuterten zuckerhaltigen Flüssigkeiten angewendet werden könne; auf Zusatz dieser Verbindung setzt sich der Kalk sogleich als oxalsaures Salz ab, während die Thonerde ihrerseits auch niederfällt und die in der Flüssigkeit enthaltenen Farbestoffe mit niederreisst.

Ein eigenthümliches Verfahren der Zuckergewinnung ist das von Dubrunfaut vorgeschlagene [1]) mit Baryt: Man versetzt den Saft mit Aetzbaryt, wodurch der krystallisirbare Zucker nach einiger Zeit in Gestalt eines unlöslichen Niederschlages als Zucker-Baryt gefällt wird; diesen zersetzt man von der Flüssigkeit getrennt und ausgewaschen durch Kohlensäure, und verfährt sodann wie gewöhnlich [2]).

§ 971. Die Zuckerkrystalle (Kandiszucker) gehören dem monoklinoëdrischen Systeme an [3]). Gewöhnliche Combinationen $\infty P'$. $0P$. $\infty P \infty$ und ∞P. $0P$. $\infty \dot{P} \infty$. $+ P \infty$ $(P \infty)$. Verhältniss der Axen a : b : c (Hauptaxe) = 0,7952 : 1 : 0,7. Axenwinkel = 76° 44′. Neigung der Flächen $\infty P : \infty P$ im orthodiagonalen Hauptschnitte = 101° 30′; $(P \infty) : (P \infty)$ im klinodiagonalen Hauptschnitte = 98° 50′. $+ P \infty : \infty P \infty$ = 64° 12′. Bisweilen sind die Krystalle hemiëdrisch und zeigen nur die Hälfte des Prismas $(P \infty)$.

Die Krystalle sind hart und haben ein spec. Gewicht von 1,606. Beim Zerschlagen und Zerreiben im Finstern phosphoresciren sie; an trockner Luft bleiben sie unverändert und enthalten kein Krystallwasser.

Beim Erhitzen bis auf 180° schmelzen sie zu einer klebrigen, farblosen Flüssigkeit, welche nach raschem Erkalten zu einer durchsichtigen, amorphen Masse erstarrt (Gerstenzucker), die nach langem Aufbewahren undurchsichtig wird (abstirbt) und ein krystallinisches Gefüge zeigt. Bei 210 — 220° verwandelt sich der Zucker in Caramel.

---

1) Dubrunfaut, siehe Liebig und Kopp's Jahresbericht 1850 p. 681; Varrentrapp, Amtl. Bericht über die Londoner Industrieausstellung; 1852 I. p. 316; Payen, Gewerbschemie, übers. von Fehling, 2. Aufl. p. 603.

2) Ueber andere Vorschläge über Verbesserungen in der Zuckerfabrikation siehe Barreswil, Journ. de Pharm. XVII. p. 351; Journ. für prakt. Chem. XLIX. p. 269.

3) Hankel, Poggend. Ann. XLIX. p. 495; Wolff, Journ. für prakt. Chem. XXVIII. p. 129; Kopp, Einl. in die Krystallogr. p. 312.

Bei höherer Temperatur erhält man brennbare Gase aus Kohlenoxyd und Methylwasserstoff bestehend, Kohlensäure, brenzliches Oel, Essigsäure, unter Zurücklassung von Kohle. Das so erhaltene Oel enthält eine kleine Menge Furfurol (§ 695) und eine bittere Substanz (*Assamar*, § 997); unter den Producten der trocknen Destillation des Zuckers findet sich auch Aldehyd.

Der Zucker löst sich in dem dritten Theil seines Gewichtes kaltem Wasser, in allen Verhältnissen in siedendem Wasser. Wenn man seine Lösung auf einer Temperatur erhält, die seinem Siedepunkt nahe liegt, so verliert sie nach und nach die Eigenschaft zu krystallisiren (*Nichtkrystallisirbarer Zucker*, § 988).

Er ist unlöslich in absolutem Alkohol und in Aether; löslich aber in wässrigem Alkohol, besonders in der Wärme; Aether fällt ihn aus seinen Lösungen.

Tabelle[1]) *der spec. Gewichte der Zuckerlösungen und der darin bei* 15° *enthaltenen Zuckermengen.*

Zucker.	*Wasser.*	*Spec. Gewicht.*	*Grade nach Baumé.*	*Volum. Liter.*	*Zucker in* 100 *Liter.*	*Zucker in* 100 *Kilogr.*
100	50	1,345	37	111,5	89,68	66,6
100	60	1,322	37,75	121	82,64	62,5
100	70	1,297	32	131	76,35	58,8
100	80	1,281	30,50	140,5	71,17	55,5
100	90	1,266	29	150	66,66	52,6
100	100	1,257	27,25	159	62,88	50
100	120	1,222	25	180	55,55	45,4
100	140	1,200	22,50	200	50	41,6
100	160	1,187	21	219	45,66	38,4
100	180	1,176	19,50	238	42	35,7
100	200	1,170	18,50	256,25	39	33,3
100	250	1,147	16	305	32,7	28,5
100	350	1,111	12,50	405	24,6	22,2

1) Biot, Ann. de Chim. et de Phys. X. p. 187; über das spec. Gewicht und das Rotationsvermögen der Zuckerlösungen siehe auch: Ventzke, Journ. für prakt. Chem. XXV. p. 65; XXVIII. p. 104.

					Zucker in	
Zucker.	*Wasser.*	*Spec. Gewicht.*	*Grade nach Baumé.*	*Volum. Liter.*	*100 Liter.*	*100 Kilogr.*
100	450	1,089	10,15	505	19,8	18,1
100	550	1,074	8,50	605	16,5	15,3
100	650	1,063	7,50	705	14,18	13,3
100	750	1,055	6,50	805	12,42	11,7
100	945	1,045	5	1000	10	9,5
100	1145	1,030	3,50	1500	6,66	6,4
100	1945	1,022	2,50	2000	5	4,8
100	2445	1,018	2	2500	4	3,3
100	2945	1,015	1,75	3000	3,33	3,2

Die wässrige Zuckerlösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab. Dieses Drehungsvermögen beträgt für den rothen Strahl und für eine Dicke von 100 Millimeter nach Biot [1]) (α) r = 54° 76. Wenn der Zucker vorher durch Schmelzen in den amorphen Zustand übergeführt worden ist, so ist sein Drehungsvermögen weit schwächer. Wird der Zucker unter Zusatz von etwas Wasser nach und nach im Chlorzinkbade bis einige Grade über 160° erhitzt, so wird der Zucker optisch unthätig, behält aber seine Durchsichtigkeit bei [2]). Durch Zusatz von einer jeden Säure wird die Richtung der Drehung umgekehrt [3]); bei Anwendung von selbst kleinen Mengen Salzsäure, wie von $^1/_{10}$ — $^1/_{11}$ des Volumens der zuckerhaltigen Flüssigkeit, geht das Maximum der Umwandelung schon in einigen Stunden vor sich; in der Wärme findet diese Umwandelung noch schneller statt. Durch Zusatz von Bierhefe zu der Zuckerlösung wird das Drehungsvermögen derselben ebenfalls umgekehrt; in diesem Falle geht der Zucker in nach links ablenkenden, nicht krystallisirbaren Zucker über, ehe er in Alkohol und Kohlensäure zerfällt [4]).

---

1) Biot, Ann. de Chim. et de Phys. X. p. 187; über das spec. Gewicht und das Rotationsvermögen der Zuckerlösungen siehe auch: Ventzke, Journ. für prakt. Chem. XXV. p. 65; XXVIII. p. 101.

2) Mitscherlich, Journ. de Pharm. (3) IV. p. 216.

3) Biot, Compt. rend. XV. p. 528, 697; XVII. p. 755.

4) Dubrunfaut, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XVIII. p. 99; Soubeiran, Compt. rend. XVII. p. 782.

Wenn man eine Rohrzuckerlösung in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und die Flüssigkeit ruhig stehen lässt, so ist der Zucker nach kurzer Zeit in nicht krystallisirbaren Zucker übergegangen. Salzsäure und die meisten anderen organischen und Mineralsäuren verhalten sich eben so.

Bei gleichzeitiger Anwendung von Wärme bildet sich ein schwarzer Körper (Ulminsäure, § 998 α). Alle mineralischen und organischen Säuren verhalten sich ähnlich, nur bedarf es von der einen Säure mehr, von der anderen weniger, je nach der Stärke der Säure und ihrer Concentration. Hat die Luft Zutritt, so bildet sich sogleich eine gewisse Menge Ameisensäure [1]).

Mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, erhitzt sich der Rohrzucker bedeutend, und es entwickelt sich schweflige Säure und Ameisensäure. Der Zucker verwandelt sich dabei in einen schwarzen, Ulminsäure haltigen Brei. Wenn man zu grosse Erhitzung des Gemenges vermeidet, so erhält man eine gepaarte Säure. Concentrirte Salzsäure greift den Rohrzucker in der Wärme unter Bildung einer schwarzen, dicken Masse an.

Mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure destillirt, giebt der Rohrzucker Ameisensäure, in dem Rückstand bleibt eine braune, kohlige Masse.

Wasserfreie Phosphorsäure greift den Zucker in der Kälte nicht an; beim Erhitzen aber bräunt er sich und es entwickelt sich Ameisensäure, während der Rückstand Ulminsubstanzen enthält. Mit Wasser verdünnte Phosphorsäure verhält sich gegen Zucker eben so wie verdünnte Schwefelsäure [2]).

Wenn man Zucker mit 3 Th. Salpetersäure von 1,25—1,30 bei einer Temperatur von 50° stehen lässt, so verwandelt sich derselbe vollständig in Zuckersäure (§ 682):

$$\underbrace{C_{24}H_{22}O_{22}}_{\text{Zucker.}} + 12\,O = 2\,\underbrace{C_{12}H_{10}O_{16}}_{\text{Zuckersäure.}} + 2\,HO.$$

Bei Anwendung der Siedetemperatur erhält man fast nur Oxalsäure. Ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure verwandelt den Zucker in einen explosiven Körper, dem ähnlich, welchen

1) Malaguti, Ann. de Chim. et de Phys. (3) LIX. p. 407.
2) Handtke, Zeitschrift für Pharm. 1850 p. 37.

man aus Cellulose und Stärke (§ 980) durch ähnliche Behandlung erhält.

Der Rohrzucker lässt sich mit alkalischen Basen zusammenreiben, ohne dass Bräunung eintritt; er verbindet sich mit denselben und bildet genau bestimmte Verbindungen, die unter dem Namen *Saccharate* bekannt sind (§ 978).

Beim Schmelzen mit Kalihydrat verwandelt er sich unter Wasserstoffentwickelung in oxalsaures und kohlensaures Salz. Wenn man aber die Reaction nicht zu weit gehen lässt, so erhält man essigsaures und propionsaures Salz.

Wenn man eine Zuckerlösung bei Abschluss der Luft mit etwas Kali sieden lässt, so wird das Kali nach und nach durch eine schwarze Säure gesättigt; wenn man den Versuch bei Luftzutritt anstellt, so bildet sich ausserdem auch ameisensaures Kali.

Mit Kalk destillirt, liefert der Zucker Wasser, Aceton (§ 461), Metaceton (§ 902) und mehrere andere flüchtige Flüssigkeiten von unbekannter Natur.

Der Rohrzucker wirkt auf viele Metalllösungen, namentlich bei Gegenwart von Alkalien reducirend. Beim Erhitzen mit salpetersaurem Silberoxyd wird ein schwarzes Pulver gefällt; Quecksilber- und Kupferchlorid werden zu Chlorür, Goldchlorid zu Metall reducirt[1]).

Wenn man Zuckerwasser mit etwas Aetzkali mischt und einige Tropfen Kupfervitriollösung hinzusetzt, so wird das Gemisch dunkelblau und bleibt in der Kälte klar; wenn das Kali im Ueberschusse vorhanden ist, so kann man die Lösung sieden, ohne dass Kupferoxydul gefällt wird. Durch lange Zeit fortgesetztes Sieden findet aber zuletzt theilweise Reduction statt. Krümelzucker reducirt das schwefelsaure Kupferoxyd schon in der Kälte[2]).

Ein Gemisch von Zuckerwasser und Kali reducirt auch das Indigblau.

Trocknes Chlorgas greift in der Kälte den Zucker fast nicht an; bei 100° aber erhält man eine braune, in Wasser zum Theil lösliche Substanz. Leitet man Chlorgas in Zuckerwasser, so ist die Einwir-

1) Schwarz, R. (1850), Journ. für prakt. Chem. LI. p. 374; Ann. der Chem. und Pharm. LXXVI. p. 292; Pharm. Centralbl. 1851 p. 113; Liebig und Kopp's Jahresber. 1850 p. 533.

2) Trommer, Ann. der Chem. und Pharm. XXXIX. p. 360.

kung eine sehr langsame; es bildet sich Salzsäure, eine braune Substanz, Kohlensäure und eine nichtkrystallisirbare organische Säure, die noch nicht untersucht worden ist.

Die Chlorverbindungen der Erdmetalle [1]) verwandeln den Rohrzucker bei 100° schon nach einigen Stunden in Krümelzucker. Mit Chlorcalcium, namentlich aber mit Salmiak, geht diese Einwirkung rasch vor sich, bis zur Bräunung des Zuckers. Das Wasser für sich wirkt unter diesen Umständen nur äusserst langsam auf den Zucker ein; Fluorcalcium, Chlorkalium und Chlornatrium scheinen die Wirkung desselben nicht zu beschleunigen.

Chlorzink verwandelt den Zucker ebenfalls in Krümelzucker.

Die höchsten Chlorverbindungen der Metalle verhalten sich gegen Zucker auf dieselbe Weise, wie freies Chlor; sie erzeugen braune oder schwarze Substanzen. Maumené benutzt diese Reaction zur Entdeckung des Zuckers und anderer Kohlenhydrate in einer Flüssigkeit; er taucht zu diesem Zwecke Streifen von Merino 3—4 Minuten lang in eine Lösung von 1 Th. Zinnchlorid in 2 Th. Wasser und trocknet dieselben hierauf. Wenn man einige Tropfen der auf Zucker zu prüfenden Flüssigkeit auf den so vorgerichteten Streifen einige Augenblicke über eine glühende Kohle hält, so kommt sogleich ein schwarzer Fleck zum Vorschein, wenn die Flüssigkeit auch nur Spuren von Zucker enthielt [2]).

Fluorbor wird von Zucker bei gewöhnlicher Temperatur nicht absorbirt; beim Erwärmen aber wird es absorbirt und die Masse schwärzt sich.

Unter der Einwirkung von Hefe spaltet sich der Zucker in Alkohol und Kohlensäure; bevor er sich spaltet, verwandelt er sich aber in nichtkrystallisirbaren Zucker, eine mit dem Krümelzucker isomere Modification (§ 988). Wenn man nach H. Rose [3]) die nämlichen Gewichtsmengen von Rohrzucker und Krümelzucker in der nämlichen Quanti-

---

1) Berthelot, Compt. rend. XXXIV. p. 801; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIII. p. 104; Journ. für prakt. Chem. LVI. p. 463; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1852 p. 651.

2) Maumené (1850), Compt. rend. XXX. p. 314; Pharm. Centralbl. 1850 p. 349; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1850 p. 612.

3) H. Rose, Journ. für prakt. Chem. XXIII. p. 393.

im Wasser auflöst, und zu jeder Lösung dieselbe, aber schwache Menge von Bierhefe setzt, so bemerkt man, dass der Krümelzucker schon bei der gewöhnlichen Sommertemperatur (bei 20°) zu gähren beginnt, während die Rohrzuckerlösung selbst bei 30—40° monatelang ganz unverändert bleibt. Soll die Gährung der letzteren Lösung vor sich gehen, so muss man die 7—8fache Hefenmenge zusetzen; diese beginnt zuerst damit, den Rohrzucker in nichtkrystallisirbaren Zucker überzuführen.

Alle Gährungen, die man gewöhnlich dem Rohrzucker zuschreibt, kommen also eigentlich dem nichtkrystallisirbaren Zucker zu.

Die Anwendung des Zuckers als Nahrungs- und Conservationsmittel ist bekannt.

§ 972. Saccharimetrie, Bestimmung des Rohrzuckers und Krümelzuckers. Die Wichtigkeit der Analyse zuckerhaltiger Flüssigkeiten in industrieller Beziehung hat mehrere Verfahren hervorgerufen, um in dem krystallisirbaren Zucker Beimengungen von Krümelzucker oder nichtkrystallisirbarem Zucker nachzuweisen, und mehr oder weniger genau die quantitativen Verhältnisse dieser Gemenge festzustellen.

Was die Mittel anbelangt, um in dem Zucker die Gegenwart von Krümelzucker (Stärkezucker oder nichtkrystallisirbarem Zucker) nachzuweisen, so gründen sich dieselben im Allgemeinen auf das verschiedene Verhalten der Zuckerarten zu den Alkalien, den Säuren oder den Kupferoxydsalzen.

Wenn man eine Lösung von reinem Zucker mit etwas Kali versetzt und bis zum Sieden erhitzt, so findet keine merkliche Färbung statt. Enthält die Lösung aber Krümelzucker, so färbt sie sich um so stärker braun oder schwarz, je grösser die Menge des Krümelzuckers war. Wenn jedoch bei diesen Versuchen Aetzkali eine geringe Färbung bewirkt, so darf nicht ohne Weiteres auf einen betrügerischen Zusatz von Stärkezucker geschlossen werden, weil Rübenzucker und Rohrzucker kleine Mengen von nichtkrystallisirbarem Zucker enthalten können, welcher von einer Veränderung des krystallisirbaren Zuckers während der Fabrikation herrührt.

Das verschiedene Verhalten des Rohrzuckers und des Krümelzuckers gegen Kupferlösungen ist von Trommer zu saccharimetrischen Zwecken ausgebeutet worden. Wenn man schwefelsaures Kupferoxyd zu mit Kali versetzter reiner Zuckerlösung bringt, so

färbt sich das Gemenge dunkelblau, ohne dass Reduction des Kupferoxydsalzes stattfindet; sobald aber etwas Krümelzucker in der Flüssigkeit befindlich ist, bildet sich schon in der Kälte und besonders beim Sieden ein reichlicher, rothgelber Absatz von Kupferoxydulhydrat.

Reich[1]) schlägt zu gleichem Zwecke die Anwendung von concentrirter Schwefelsäure vor: diese Säure bildet mit dem Krümelzucker eine eigenthümliche Säure, die *Zuckerschwefelsäure* (§ 987), welche Barytsalze nicht fällt, während der Rohrzucker durch concentrirte Schwefelsäure verkohlt wird. Zum Nachweis von Krümelzucker im Rohrzucker vermischt man den im Wasserbade so viel als möglich eingedickten Syrup nach und nach, unter Vermeidung zu starker Erhitzung, mit concentrirter Schwefelsäure in geringem Ueberschusse, verdünnt nach einer halben Stunde mit 20 Th. Wasser, und sättigt mit kohlensaurem Baryt. Erzeugt die abfiltrirte Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, so hatte sich zuckerschwefelsaurer Baryt gebildet, ein Beweis von der Gegenwart des Krümelzuckers.

Das salpetersaure Kobaltoxydul ist nach Reich ein vortreffliches Mittel, um eine Verfälschung des Rohrzuckers mit Krümelzucker zu ermitteln. Setzt man nämlich zu einer concentrirten Lösung von reinem Rohrzucker etwas reines, geschmolzenes Kali, erhitzt bis zum Sieden und fügt nach Verdünnung mit destillirtem Wasser eine Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul hinzu, so erscheint sofort ein schön blauvioletter Niederschlag, der nach längerer Zeit ins Grünliche übergeht. Eine concentrirte Krümelzuckerlösung auf gleiche Weise behandelt, giebt nicht den bezeichneten Niederschlag. Ist die Lösung gehörig verdünnt, so bleibt sie nach dem Zusatze des Kobaltsalzes klar; ist die Lösung concentrirt, so sondert sich ein schmutzig hellbrauner Niederschlag ab. Ein geringer Gehalt von Krümelzucker im Rohrzucker verhindert schon die Entstehung des blauvioletten Niederschlages[2]).

---

1) Reich, Arch. der Pharm. (2) L. p. 293; Journ. für prakt. Chem. XLIII. p. 70; Pharm. Centralbl. 1847 p. 670; Liebig u. Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 985.

2) Die ferneren Angaben von Reich, zweifach-chromsaures Kali zum Erkennen des Krümelzuckers im Rohrzucker zu benutzen, beruhen nach Gerhardt auf einem Irrthume.

§ 973. Die quantitative Analyse zuckerhaltiger Flüssigkeiten kann entweder auf chemischem Wege, oder auf optischem geschehen.

Die älteste chemische Methode [1]) besteht darin, den Zucker durch Gährung in Alkohol und Kohlensäure umzuwandeln und vermittelst eines Alkoholometers die Stärke des so erhaltenen Alkohols zu bestimmen. Wenn die zuckerhaltige Flüssigkeit neben Rohrzucker auch Krümelzucker enthält, so zerstört man bei einer zweiten Probe den Krümelzucker durch Sieden mit einem Alkali und lässt das Product von Neuem gähren; der bei letzterer Operation entstandene Alkohol entspricht dem krystallisirbaren Zucker, während der Alkohol der ersten Gährung durch beide Zuckerarten geliefert worden ist.

Dieses sehr umständliche Verfahren ist nicht mehr im Gebrauche.

Leichter ist die Methode ausführbar, wenn man die Menge der entweichenden Kohlensäure bestimmt, da man weiss, dass 88 Th. Kohlensäure 171 Th. Rohrzucker oder 180 Th. Krümelzucker entsprechen. Man wendet hierbei den allbekannten Apparat von Will und Fresenius an. Ist die Gährung beendigt, so wird Luft durch den Apparat gesogen, und dann der durch das Entweichen der Kohlensäure entstandene Verlust bestimmt, der mit $^{171}/_{88} = 1,9432$ oder mit $^{180}/_{88} = 2,04545$ multiplicirt die Menge des vorhandenen Rohr- oder Krümelzuckers giebt.

§ 973 a. Es kann zuweilen erforderlich sein, den in den zu prüfenden Substanzen enthaltenen Zucker in Natur zu isoliren. Wenn es sich z. B. um die Prüfung von Zuckerrüben handelt, so verfährt man dabei auf folgende Weise [2]): Man wägt sorgfältig 25—30 Gr. in dünne Scheiben geschnittene Rüben (aus dem mittleren Theil der Rübe) ab, bringt sie in eine Porzellanschale und trocknet sie über Schwefelsäure oder im Trockenraume so lange, bis der Rückstand spröde und pulverisirbar ist, und nichts mehr am Gewichte verliert. Man erhält so einen weissen Rückstand, dessen Gewicht genau bestimmt wird; durch diese Operation erfährt man die Menge des Wassers und der in der Rübe enthaltenen festen Substanzen. Man pulverisirt den Rückstand und zieht ihn wiederholt mit siedendem Al-

---

1) Pelouze, Ann. de Chim. et de Phys. XLVII. p. 409; Dubrunfaut, Compt. rend. XXXII. p. 249.

2) Péligot, Recherches sur la betterave à sucre, p. 4.

kohol von 0,83 spec. Gewicht aus, wodurch der Zucker aufgelöst wird. Der ungelöste Rückstand giebt nach dem Trocknen das Gewicht des Pflanzeneiweisses und der holzigen Theile der Runkelrübe.

Wenn man die alkoholische Lösung im leeren Raume über Aetzkalk stehen lässt, so concentrirt sich der Alkohol nach und nach und scheidet den Zucker in kleinen, farblosen, durchsichtigen Krystallen ab; der absolute Alkohol, der dann zurückbleibt, enthält nach einigen Tagen nichts mehr gelöst.

Da die Runkelrübe Salpeter enthält, so löst sich dieses Salz in dem siedenden Weingeist zugleich mit dem Zucker auf; obgleich es bei weitem früher als der Zucker krystallisirt, ist es doch nothwendig, entweder den Zucker oder ein bestimmtes Gewicht der zu analysirenden Rübe einzuäschern, um die genaue Quantität zu erhalten.

§ 974. Barreswil [1]) benutzt zur Bestimmung des Zuckers und des Krümelzuckers das Verhalten dieser Körper zu Kupferoxydsalzen bei Gegenwart von Alkalien. Das Verfahren dieses Chemikers gründet sich darauf, 1) dass der Rohrzucker das in einer alkalischen Flüssigkeit enthaltene Kupferoxyd nicht reducirt, dass er dieses Oxyd aber reducirt, sobald er durch verdünnte Schwefelsäure in nicht krystallisirbaren Zucker übergeführt worden ist; 2) dass die Quantität des bei dieser Reaction reducirten Kupferoxydes der Menge des angewendeten Zuckers proportional ist.

Die hierzu erforderliche alkalische Kupferoxydlösung stellt man nach Fehling am zweckmässigsten durch Vermischen einer Auflösung von 40 Gr. Kupfervitriol in 160 Gr. Wasser mit einer Lösung von 160 Gr. neutralem weinsauren Kali in wenig Wasser und 600—700 Aetznatronlauge von 1,12 spec. Gewicht dar. Die Mischung wird auf 1154,4 Kubikcentimeter bei 15° verdünnt. Ein Liter der so bereiteten Kupferlösung enthält 34,650 Gr. Kupfervitriol und erfordert zur Reduction 5 Gr. Krümelzucker, oder 10 At. Kupfervitriol (1247,5) werden durch 1 At. Krümelzucker (180) zu Oxydul reducirt.

---

1) Barreswil, Journ. de Pharm. VI. p. 301; Berzelius' Jahresbericht XXV. p. 556; Fehling, Ann. der Chem. und Pharm. LXXII. p. 106; Pharm. Centralbl. 1850 p. 244; Liebig und Kopp's Jahresber. 1849 p. 603. Eine vollständige Beschreibung des Verfahrens findet sich in Payen's Gewerbschemie, übersetzt von Fehling, p. 379.

cirt (34,650 : 5 = 1247,5 : 180 oder = 6,93 : 1), 10 Kubikcentimeter der Kupferlösung entsprechen also 0,050 Gr. getrocknetem Krümelzucker.

Um diese Probeflüssigkeit anzuwenden, verdünnt man ein bestimmtes Gewicht der zu untersuchenden zuckerhaltigen Flüssigkeit bis zu dem 10—20fachen Volumen in Kubikcentimetern. Andererseits verdünnt man 10 Kubikcentimeter der Kupferlösung mit 40 Kubikcentimetern Wasser, erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden, und setzt so lange von der Zuckerlösung zu, bis alles Kupferoxyd genau reducirt ist. Je näher man diesem Punkt kommt, desto reichlicher und röther ist der Niederschlag und desto schneller setzt er sich ab; eine Probe des Filtrates darf weder mit Schwefelwasserstoff, noch nach dem Ansäuern mit Ferrocyankalium eine Reaction auf Kupfer andeuten. Enthält das Filtrat überschüssigen Zucker, so zeigt es bald eine gelbliche Färbung. Da das Kupferoxydsalz augenblicklich und in entsprechender Menge durch den Zucker reducirt wird, so ist ein längeres Kochen der Lösung nicht erforderlich, wenn sie immer im Sieden oder nahe beim Sieden erhalten wird. Um Rohrzucker in dieser Weise zu bestimmen, muss derselbe durch mehrstündige Erwärmung mit Schwefelsäure oder Weinsäure in Krümelzucker verwandelt werden. 100 Th. Krümelzucker entsprechen 95 Th. Rohrzucker.

Wenn die zu untersuchende Flüssigkeit krystallisirbaren Zucker und Krümelzucker zugleich enthält, so bestimmt man zuerst die Quantität des letzteren in einem bestimmten Volumen der Flüssigkeit, ehe man Schwefelsäure einwirken lässt; die Kupferoxydlösung wird dann nur durch den Krümelzucker reducirt, während der Rohrzucker nicht einwirkt.

Man kocht darauf einen anderen Theil der zuckerhaltigen Flüssigkeit mit Schwefelsäure, um den Rohrzucker in Krümelzucker zu verwandeln; durch einen zweiten Versuch mit der so behandelten Flüssigkeit erhält man das Gesammtgewicht des Krümelzuckers; zieht man davon das Gewicht des schon vorhandenen Krümelzuckers ab, so erhält man durch Differenz die Menge des krystallisirbaren Zuckers.

Mit Hülfe des eben beschriebenen Verfahrens kann man in einer Viertelstunde ungefähr eine Bestimmung, die auf 2—3 Proc. genau ist, ausführen. Bei dieser Methode muss man sich selbstverständ-

lich vorher überzeugen, dass die zu prüfende Substanz keine anderen Körper enthält, welche eine Reduction des Kupferoxydsalzes bewirken könnten.

§ 975. Ein saccharimetrisches Verfahren, das sich auf die verschiedene Einwirkung der Alkalien auf krystallisirbaren Zucker und auf Krümelzucker gründet, ist von Péligot angegeben worden [1]). Es besteht darin, die zuckerhaltige Flüssigkeit mit überschüssigem Kalk zusammenzureiben, die Menge des in der Flüssigkeit aufgelösten Kalkes vermittelst titrirter Schwefelsäure zu bestimmen und darauf die entsprechende Menge des Zuckers zu berechnen; dieses Verfahren setzt aber eine constante Zusammensetzung des in dem Wasser gelösten Zuckerkalkes voraus, was durch den Versuch keineswegs bewiesen ist [2]).

Wenn die zuckerhaltige Flüssigkeit zugleich Rohrzucker und Krümelzucker enthält, so macht Péligot einen zweiten alkalimetrischen Versuch mit einer anderen Portion der Flüssigkeit, die vorher bis auf 100° erhitzt worden war; bei dieser Temperatur zerstört der Kalk allen Krümelzucker und verwandelt ihn in Neutralsalze, auf welche die Normalschwefelsäure ohne Einwirkung ist; der zweite alkalimetrische Versuch giebt daher eine weit geringere Menge von Kalk als der erste Versuch, und diese Quantität gehört allein dem Rohrzucker an [3]).

§ 975 a. Dubrunfaut [4]) analysirt Gemenge von Zucker und Krümelzucker durch Benutzung des Verhaltens dieser Körper zu Alkalien und zugleich zu Säuren. Er wendet nämlich wieder das Zerstören des Krümelzuckers durch Alkali, andererseits die Umwandelung des Rohrzuckers durch Säuren an. Beim ersteren Verfahren zerstört man den Zucker unter gleichmässigen Bedingungen durch Alkali, und bestimmt die dazu erforderliche Menge an Alkali durch das Alkalimeter.

Den Rohrzucker wandelt man mittelst Säure um und behandelt die Flüssigkeit dann mit Alkali, wie den Krümelzucker. Zwei Ver-

---

1) Péligot, Compt. rend. XXII. p. 936; XXXII. p. 335.

2) Siehe weiter unten: *Kalksaccharat*.

3) Reines Wasser löst nur $^{1}/_{1000}$ seines Gewichtes Kalk auf.

4) Dubrunfaut, Compt. rend. XXXII. p. 249; Pharm. Centralbl. 1851 p. 278; Liebig und Kopp's Jahresber. 1851 p. 645.

suche, der eine vor der Umwandelung, der andere nach derselben angestellt, geben das Verhältniss, in welchem der nichtkrystallisirbare Zucker zu dem krystallisirbaren steht.

Es ist nicht bekannt, ob diese Methode genaue Resultate giebt, da Dubrunfaut's Abhandlung bis jetzt nur auszugsweise erschienen ist.

§ 976. Eine äusserst genaue saccharimetrische Probe ist von Biot[1]) auf die Beobachtung der optischen Eigenschaften der Zuckerlösungen gegründet worden. Der Rohrzucker, wie schon oben (§ 971) angegeben, lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab: wenn daher eine Flüssigkeit nur Rohrzucker und keine andere active Substanz enthält, so lässt sich genau die Quantität des Zuckers dadurch bestimmen, dass man die Abweichung misst, welche die Flüssigkeit auf die Polarisationsebene ausübt[2]).

Um diese Methode anzuwenden, beginnt man damit, dass man die Grösse der Ablenkung, welche durch eine Zuckerlösung von bekanntem Gehalt bewirkt wird, bestimmt.

Zu diesem Behufe löst man ein bestimmtes Gewicht s Zucker in destillirtem Wasser, so dass die Lösung ein bestimmtes Volumen V einnimmt; man nimmt von dieser Flüssigkeit so viel, als nothwendig ist, um ein Rohr von bestimmter Länge anzufüllen, und misst die Ablenkung, welche die Polarisationsebene des durch diese Flüssigkeit gehenden Lichtstrahles erfährt; die so erhaltene Ablenkung werde bezeichnet mit α. Man stelle sodann mit anderen Gewichtsmengen des nämlichen Zuckers Lösungen dar, welche das Volumen V einnehmen und beobachte mit der nämlichen Proberöhre; wenn die neuen Ablenkungen gleich α', α'', α''' sind, so werden die in dem Volumen V dieser Flüssigkeiten enthaltenen Zuckermengen durch die Producte $s.\frac{\alpha'}{\alpha}$, $s.\frac{\alpha''}{\alpha}$, $s.\frac{\alpha'''}{\alpha}$ etc. repräsentirt. Wenn der zu untersuchende Zucker nicht rein, sondern mit anderen, nicht activen Substanzen vermischt ist, so ist es einleuchtend, dass diese näm-

1) Biot, Compt. rend. XV. p. 619, 694; XVII. p. 755.

2) Ueber die Polarisation siehe die Lehrbücher der Physik, namentlich das Lehrbuch von Müller; siehe auch Mitscherlich, Lehrb. der Chem. 4. Aufl. Bd. I. p. 360.

lichen Producte die absoluten Gewichte des reinen Zuckers ausdrücken werden, welche man zur Herstellung der Lösungen des Volumens V angewendet hat.

Man könnte auch Proberöhren von verschiedener Länge anwenden, in diesem Falle müsste man aber durch Rechnung die beobachteten Ablenkungen reduciren, als ob man sie in dem nämlichen Rohre beobachtet hätte.

Sobald die zuckerhaltigen Flüssigkeiten ausser Rohrzucker andere Substanzen enthalten, welche auf die Polarisationsebene wirken, so kann man sehr häufig die Menge des Rohrzuckers dadurch bestimmen, dass man vermittelst Salzsäure das Rotationsvermögen dieses Zuckers intervertirt. Man kennt nämlich keine andere Zuckerart, deren Drehungsvermögen eine ähnliche Umkehrung unter diesen Umständen erleidet.

Nehmen wir beispielsweise an, dass die zu untersuchende Flüssigkeit ausser Rohrzucker auch Krümelzucker (Stärkezucker) enthalte, dessen Drehungsvermögen ebenfalls nach rechts geht, so beobachtet man die durch die Flüssigkeit bewirkte Ablenkung α'; diese Ablenkung ist aber gleich den getrennten Ablenkungen des Rohrzuckers und des Krümelzuckers y. Man setzt hierauf zu der Flüssigkeit $^1/_{10}$ Volumen Salzsäure und erwärmt das Gemenge ungefähr 10 Minuten lang bei einer Temperatur von 60—70°; der Rohrzucker verwandelt sich hierdurch vollständig in nichtkrystallisirbaren Zucker, der nach links ablenkt, während das Drehungsvermögen des Krümelzuckers keine Veränderung erleidet. Darauf beobachtet man die neue Ablenkung α'' der Flüssigkeit; sie ist jetzt zusammengesetzt aus der Ablenkung y des Krümelzuckers, vermindert durch die Ablenkung des aus dem Rohrzucker entstandenen nichtkrystallisirbaren Zuckers.

Da aber der Verdünnungsgrad der Flüssigkeit durch die zugesetzte Salzsäure verändert worden ist, so muss man die beobachtete Ablenkung α'' durch die Ablenkung $\frac{10}{9}\alpha''$ ersetzen, welche Ablenkung beobachtet worden wäre, wenn man nicht behufs der Umkehrung hätte Salzsäure hinzusetzen müssen. Bei der Annahme, dass eine Quantität Zucker mit der Ablenkung x eine Quantität nichtkrystallisirbaren Zucker mit der Ablenkung r x giebt, hat man demnach:

$$\text{Vor der Umkehrung} \quad x + y = \alpha',$$

$$\text{Nach der Umkehrung} \quad y - rx = \frac{10}{9}\,\alpha''.$$

Diese zwei Gleichungen genügen zur Ermittelung der Unbekannten x und y. Der Umkehrungscoëfficient r wird ein für allemal durch einen speciellen Versuch mit reinem Rohrzucker bei derjenigen Temperatur, bei welcher man die Versuche ausführen will, gefunden; nach Biot ist dieser Coëfficient bei einer Temperatur von 22° — 0,38 für die Salzsäure.

Das Verfahren ist das nämliche, wenn der Rohrzucker mit links ablenkendem nichtkrystallisirbaren Zucker (Fruchtzucker) gemengt ist. In diesem Falle ist die anfängliche Ablenkung α' der Flüssigkeit nur die Differenz zwischen der Ablenkung x nach rechts des Rohrzuckers und der Ablenkung z des nichtkrystallisirbaren Zuckers. Nach der Behandlung mit Salzsäure, ist die Ablenkung α'' gleich der Summe der Ablenkungen des ursprünglichen nichtkrystallisirbaren Zuckers und des durch die Einwirkung der Salzsäure erzeugten. Man hat demnach:

$$\text{Vor der Umkehrung} \quad x - z = \alpha'$$

$$\text{Nach der Umkehrung} \quad z + rx = \frac{10}{9}\,\alpha''.$$

Bei der Analyse von Flüssigkeiten, welche nichtkrystallisirbaren Zucker enthalten, ist es nothwendig, immer bei der nämlichen Temperatur zu operiren, da das Drehungsvermögen dieser Zuckerart beträchtlich mit der Temperatur variirt.

Zur Einführung des Polarisationsapparates in die gewerbliche Praxis haben namentlich der Mechaniker Soleil durch Construction eines sehr zweckmässigen Instrumentes für die optische Saccharimetrie, und Clerget durch zahlreiche Versuche beigetragen. In Deutschland hat sich Mitscherlich durch seinen bereits in den Rübenzuckerfabriken Deutschlands häufig benutzten Polarisationsapparat um die optische Zuckerprobe höchst verdient gemacht [1]).

---

1) Clerget, Compt. rend. XXIII. p. 256; XXXII. p. 249, 305, 502, 546, [illegible], [illegible], 680; XXXIII. p. 32; Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXVI. p. 175; Bericht Babinet's über den Saccharimeter von Soleil, Compt. rend. XXVI. p. [illegible]; über die Versuche von Clerget, ibid. XXVI. p. 240; siehe auch Dubrunfaut, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XVIII. p. 99; XXI. p. 169, 178; Ventzke, J. f. pr. Chem. XXV. p. 65; XXVIII. p. 101; Mitscherlich, Lehrb. d. Chem. 4. Aufl. Bd. I. p. [illegible].

Der Wichtigkeit wegen mag der Gebrauch des Polarisationsapparates für zuckerhaltige Flüssigkeiten nach Mitscherlich im Folgenden beschrieben werden : Bevor man zur Untersuchung des Zuckergehaltes einer Flüssigkeit durch den Polarisationsapparat schreitet, muss man sich überzeugen, ob der Nullpunkt desselben genau bestimmt ist. Dies ist der Fall, wenn, nachdem das leere Rohr in sein Lager gebracht und eine Lampe in der Entfernung von 1—2 Zoll vor die hintere Oeffnung des Apparates gestellt ist, beim Hindurchsehen durch die vordere Oeffnung die hintere Oeffnung stark verdunkelt, fast schwarz erscheint. Wird hingegen der an dem vorderen getheilten Kreise befindliche Zeiger von 0 nach rechts oder links gedreht, so zeigt sich die hintere Oeffnung immer mehr erleuchtet, bis sie am hellsten, als erleuchteter Kreis erscheint, wenn der Kreis entweder rechts oder links 90° angiebt. Geht man nun von 90° wieder zurück, so wird man bemerken, dass auch dann, wenn der Zeiger auf 0° steht, die hintere Oeffnung, obgleich nur schwach und zwar am meisten an zwei gegenüberstehenden Rändern, erleuchtet ist, dass aber der Durchmesser des Kreises, parallel mit den wenig hellen Rändern, am dunkelsten, ja sogar intensiv schwarz erscheint. Liegt dieser dunkelste Theil des Kreises (Spectrums) genau in der Mitte, d.h. macht er den Durchmesser des Kreises aus, wenn der Zeiger auf 0 steht, so ist der Apparat zum Gebrauche fertig.

Wird jetzt eine farblose Zuckerauflösung in das Rohr gegossen, dies wieder eingelegt und durch den Apparat gesehen, so zeigen sich an der Stelle des vorher wenig oder gar nicht erleuchteten Kreises Farben, und zwar beim Drehen des Zeigers von 0°— 90° nach rechts in folgender Ordnung: gelb, grün, blau, violett, roth.

Dem früheren dunkelsten Punkte des Spectrums entspricht die Grenze zwischen der violetten und der blauen Farbe und mit dieser werden die Bestimmungen ausgeführt. Dazu ist nothwendig, dass man diesen Punkt sehr genau festhält, was jedoch schon bei geringer Uebung gut gelingt, wenn man darauf sieht, dass die eine Hälfte des Kreises violett, die andere blau erscheint, und die Intensität beider an den Grenzen des Spectrums ungefähr gleich ist.

Muss man den Zeiger am Kreise nach rechts drehen, um die obige Reihenfolge der Farben zu erhalten, so sagt man, die Flüssig-

keit drehe die Polarisationsebene nach rechts, wie dies bei der Auflösung des Rohrzuckers der Fall ist; im entgegengesetzten Falle wird die Polarisationsebene nach links gedreht.

Ausserdem ist noch zu bemerken, dass der Drehungswinkel proportional ist der Concentration der Flüssigkeit und der Dicke der Flüssigkeitsschicht, oder, was dasselbe ist, der Länge des Rohres, in dem sich die zu untersuchende Flüssigkeit befindet. Die Länge des Rohres beträgt bei dem Apparat 200 Millimeter.

Wird also eine Flüssigkeit von bestimmter Concentration in dies Rohr gebracht, und man müsste, um die rechte Hälfte des Spectrums roth, die andere Hälfte blau zu sehen, den Zeiger um 40° nach rechts drehen, so würde dieselbe Flüssigkeit in einem halb so langen Rohre auch nur halb so weit nach rechts, also 20° drehen.

Ebenso wenn man in einem bestimmten Raume, etwa in einem Fläschchen 15 Gr. Zucker auflöst, so dass das Fläschchen genau von der Auflösung angefüllt ist, diese Auflösung in das Rohr giesst, den Zeiger so lange dreht, bis sich die oben bestimmte Farbennüance zeigt und die Anzahl Grade notirt (z. B. 15°), so wird man, wenn 30 Gr. Zucker in demselben Fläschchen gelöst werden, bis zum Erscheinen der bestimmten Farbe genau doppelt so weit drehen müssen, also bis zu 30°.

Durch genaue Versuche ist nun festgestellt, dass 15 Gr. reiner und trockner Zucker in so viel Wasser gelöst, dass von der Auflösung 50 Kubikcent. angefüllt werden, die Polarisationsebene um 40° drehen, bei einer Länge des Rohres von 200 Millimetern.

Aus diesem Versuche lässt sich nun leicht der Zuckergehalt einer Flüssigkeit bestimmen. Angenommen eine Zuckerlösung mache in dem Mitscherlich'schen Apparate eine Drehung des Zeigers bis auf 30° nothwendig, so ist:

$$40 : 30 = 15 : x$$

$$x = \frac{30 \cdot 15}{40} = 11{,}25$$

d. h. bei einer Drehung von 30° in dem Raume von 50 Kubikcentimetern sind 11,25 Gramm Zucker gelöst; aus dem spec. Gewicht der Auflösung lässt sich leicht der Procent-Gehalt der Flüssigkeit an Zucker in Gewicht angeben. Hätten z. B. die mit obiger Zucker-

lösung angefüllten 50 Kubikcentimeter 54,60 Grm. gewogen, so würde das spec. Gewicht der Lösung sein:

$$\frac{54,60 \cdot 2}{100} = 1,092.$$

In 54,60 Grm. der Zuckerlösung sind also enthalten 11,25 Grm. Zucker, mithin in 109,2 Grm. der Lösung 22,50 Grm. In 100 Theilen der Flüssigkeit sind also gelöst 20,6 Theile reiner, trockner Zucker, denn:

$$\frac{109,2 : 100 = 22,5 : x}{x = 20,6.}$$

Um die Runkelrüben auf ihren Gehalt an Zucker zu untersuchen, wird die abgeputzte Rübe zerrieben und der erhaltene Brei ausgepresst. Mit diesem Safte füllt man 50 Kubikcentimeter an, setzt dazu 10 Kubikcentimeter Bleiessig, mischt beide Flüssigkeiten und filtrirt. Das klare Filtrat dient zur Bestimmung des Zuckergehaltes. Da aus 50 Kubikcentimetern Rübensaft durch Zusatz des Bleiessigs 60 Kubikcentimeter gemacht worden sind, so muss auch der Drehungswinkel um $^1/_5$ vergrössert werden. Hat nun der auf diese Weise geklärte Rübensaft eine Drehung von 15° gegeben, so würde dem Rübensafte für sich eine Drehung von 18° entsprechen, denn:

$$\frac{50 : 60 = 15 : x}{x = 18.}$$

Der Rübensaft wird hiernach, da 15 Grm. Zucker, in so viel Wasser gelöst, dass von der Auflösung 50 Kubikcentimeter angefüllt sind, 40° Drehung geben, in 50 Kubikcentimetern 6,75 Grammen Zucker entsprechen:

$$\frac{40^\circ : 18^\circ = 15 : x}{x = 6,75}$$

in 100 Kubikcentimetern also 13,5 Grm. Das spec. Gewicht einer solchen Zuckerlösung würde nach den von Mitscherlich berechneten Tabellen sein: 1,0528; 100 Kubikcentimeter der Lösung würden 105,28 Grm. wiegen. Demnach sind in 100 Gewichtstheilen Rübensaft enthalten 12,8 Gewichtstheile Zucker:

$$\frac{105,28 : 100 = 13,5 : x}{x = 12,8.}$$

Um zu erfahren, wie viel gewinnbarer Zucker in den Rüben enthalten

ist, nimmt man an, dass durchschnittlich 80 Proc. Saft vom Gewicht der Rüben erhalten werden [1]).

§ 977. Der aus dem Zuckerrohr oder der Rübe gewonnene Zucker enthält eine gewisse Menge Stoffe, die mit ihm zugleich in der Pflanze vorkommen oder dem zuckerhaltigen Safte zugesetzt werden, um seine Abscheidung in krystallinischer Gestalt zu befördern. Der Handelswerth des Rohrzuckers richtet sich nach der Menge und der Natur dieser fremden Substanzen; es ist daher von Wichtigkeit, dieselben durch ein schnelles und leicht ausführbares Verfahren bestimmen zu können [2]).

Die fremden Substanzen, die in dem Rohrzucker vorkommen, sind verschiedenartiger Natur. Wasser, Farbstoffe, eiweissartige und gummöse Substanzen, organische Ueberreste, Sand oder Erde, lösliche Mineralsalze, Essigsäure und andere Säuren, die von einer theilweisen Gährung des ausländischen Zuckers herrühren, welcher letztere stets eine saure Reaction zeigt; Kalk- oder Kalisaccharat, die sich fast immer in dem inländischen Zucker finden, welcher daher alkalisch reagirt; und endlich nichtkrystallisirbarer Zucker, der übrigens in dem Rohrzucker nur in sehr kleiner Menge enthalten ist. Dies Alles sind Substanzen, die während des Raffinirens aus dem Rohrzucker verschwinden müssen. Unter diesen Substanzen üben die einen auf die Reinigung keinen nachtheiligen Einfluss aus; das Wasser, die organischen Ueberreste und der Sand vermindern nur durch ihre Gegenwart die Menge des vorhandenen Zuckers, während die fremden löslichen Substanzen, namentlich die Mineralsalze, die Ausbeute an raffinirtem Zucker verringern, indem sie einen Theil des krystallisirbaren Zuckers in Melasse umwandeln. Die Menge des letzteren ist daher proportional der Quantität der fremden löslichen Substanzen, die sich in dem Rohrzucker finden.

Das von Péligot vorgeschlagene Verfahren zur Bestimmung der Zusammensetzung des Rohrzuckers ist folgendes: Durch Trocknen von 10 Gr. Zucker in einem Luftbade bei 110° erfährt man die

1) Vergleiche Pharm. Centralbl. 1851. p. 884.

2) Péligot, Compt. rend. XXXII. p. 421; Journ. f. pr. Chem. LIII. p. 106; Pharm. Centralbl. 1851 p. 312; Liebig und Kopp's Jahresber. 1851 p. 719; Mulder, Scheik. Onderzoek 5 Deel, 8 Stuk; Journ. f. prakt. Chem. LV. p. 269; Pharm. Centralbl. 1852 p. 295; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 817.

Menge des darin enthaltenen Wassers; die unlöslichen Substanzen wie der Sand, die Erde, Bagasseabfälle u. s. w. werden bestimmt, indem man die Zuckerlösung, welche diese Substanzen suspendirt enthält, durch ein tarirtes Filter giesst. Diese Substanzen finden sich nur in dem exotischen Zucker in einigermassen beträchtlicher Menge; jedoch finden sich auch zuweilen inländische Rohzuckersorten, deren wässrige Lösung durch kohlensauren Kalk getrübt war. Letzterer rührt ohne Zweifel von der Zersetzung des Zuckerkalkes durch die Kohlensäure der Atmosphäre her.

Die färbenden, eiweissähnlichen und gummiartigen Substanzen werden durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt, welches letztere aber nicht überschüssig zugesetzt werden darf. Der erhaltene Niederschlag wird auf einem tarirten Filter gesammelt. Nach dem Trocknen und Wägen wird derselbe verbrannt, um die Menge der darin enthaltenen organischen Substanzen zu bestimmen.

Die Bestimmung der Mineralsalze, welche sehr wichtig ist, wird durch Verbrennen von 5—10 Gr. Zucker in einer Muffel ausgeführt. Die Einäscherung muss anfänglich bei möglichst niederer Temperatur vorgenommen werden, um das Schmelzen des Zuckers zu vermeiden. Nachdem sie fast vollständig beendigt ist, muss man stärker erhitzen, hauptsächlich aber bei der Asche aus inländischem Zucker, die stark alkalisch und leicht schmelzbar ist und nicht weiss erhalten werden kann, wenn sie nicht einige Zeit lang im Schmelzen erhalten wurde.

Der Zucker kann endlich vermittelst des optischen Saccharimeters bestimmt werden; wenn die übrigen Substanzen direct bestimmt worden sind, lässt sich auch eben so gut die Zuckermenge aus der Differenz finden.

Nach dieser Methode erhielt Péligot für die mittlere Zusammensetzung des Rohzuckers des Pariser Handels:

	Rüben-zucker.	*Colonial-zucker.*
Wasser	3,5	4,5
Asche	1,5	1,0
Mit Bleiessig fällbare Bestandtheile	1,0	1,5
Unlösliche Theile	,,	1,0
Zucker	94,0	92,0
	100,0.	100,0.

Mulder hat eine grosse Anzahl im Handel vorkommende Sorten Rohzucker untersucht. Er bestimmte den Wassergehalt durch

Trocknen bei 100°, den Gehalt an Fruchtzucker durch die Fehling'sche Probeflüssigkeit, den Gehalt an Rohrzucker aus der Differenz des Gehaltes an Fruchtzucker vor und nach der Behandlung mit Salzsäure, den Aschengehalt der Zuckerarten und des in Wasser unlöslichen Theiles wie gewöhnlich und bringt den Rest als Caramel, Gummi und Pflanzensäuren in Rechnung. Zur Vergleichung fügt er den erhaltenen Resultaten noch die Analyse von zwei raffinirten Producten bei. Er fand in 100 Th. Rohzucker:

	Java.	*Havannah.*	*Surinam.*	*In Kandis.*	*In Melis.*
Rohrzucker	98,6—83,1	97,0—87,3	92,3—85,4	99,6	99,7
Fruchtzucker	5,5— 0,3	3,7— 0,9	4,4— 1,6	0,1	0,2
Wasser	6,1— 0,3	3,5— 0,9	6,3— 3,6	0,2	0,1
Asche	2,1— 0,2	1,4— 0,0	2,0— 1,2	0,1	—
Caramel, Gummi, Pflanzensäure etc.	3,5— 0,5	4,5— 0,4	2,1— 1,1	,,	,,

§ 977 a. Obgleich die Wichtigkeit der Analysen des Rohzuckers nicht zu läugnen ist, so steht dennoch fest, dass die physikalischen Eigenschaften, wie die Nüance, das mehr oder minder trockne Korn, der mehr oder minder reine Zuckergeschmack, sowie die Probe Payen's, die sogleich angeführt werden wird, die bis jetzt zu mercantilischen Zwecken benutzt wurden, mindestens eben so brauchbare Indicien geben, als diejenigen sind, welche die alleinige Bestimmung des reinen Zuckers darbieten.

Payen's praktische und ins Leben übergegangene Probe ist dem Princip nach einer bekannten Prüfungsweise des Salpeters entliehen und besteht in einer Art Raffination im Kleinen. Zu ihrer Ausführung bringt man 10 Grm. des gröblich gepulverten Zuckers in eine Röhre und giesst darauf 10 Kubikcentimeter absoluten Alkohol, um dem Zucker alles Wasser zu entziehen. Darauf giesst man den Alkohol ab, und digerirt den Zucker mit ungefähr 50 Kubikcentimetern Probelösung, die man durch Auflösen von 50 Grm. weissem, getrockneten Zucker in einem Liter Alkohol von 85 Proc., zu welchem man 50 Kubikcentimeter Essigsäure gesetzt hat, erhält. Diese Flüssigkeit löst den nichtkrystallisirbaren Zucker, die Melasse auf, zersetzt den Zuckerkalk, greift aber den krystallisirbaren Zucker nicht an, weil sie gesättigt ist. Der so behandelte zu untersuchende Zucker wird auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol gewaschen und

getrocknet, der Gewichtsverlust giebt die Menge des Wassers und der fremden Substanzen in dem Rohzucker [1]).

Metallderivate des Zuckers (Saccharate).

§ 978. Die Verbindungen des Zuckers mit den Basen sind hauptsächlich von Péligot und Soubeiran studirt worden [2]).

Zucker-Kali, $C_{24}H_{22}O_{22}$, 2 KO (?). Wenn man concentrirte Kalilösung zu weingeistiger Zuckerlösung giesst, so bildet sich ein halbflüssiger Niederschlag, der beim Reiben mit neuen Quantitäten Alkohol mehr Consistenz gewinnt.

Die Verbindung wird schon zum Theil durch die Kohlensäure der Luft zersetzt; sie ist leicht löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol, leicht löslich in weingeistiger Zuckerlösung. Bei 110° verändert sie sich unter Braunwerden. Sie enthält 12,6 Proc. Kali (Brendecke).

Zucker-Natron, $C_{24}H_{22}O_{22}$, 2 NaO (?). Diese Verbindung ist eben so schwierig zu reinigen, als die vorstehende und gleicht derselben ganz und gar.

Sie enthält 8,2 Procent Natron (Brendecke; 7,4 Procent Soubeiran).

Zucker-Chlornatrium, $C_{24}H_{22}O_{22}$, NaCl. Um diese Verbindung darzustellen, löst man 1 Th. Chlornatrium und 4 Th. Zucker gemeinschaftlich auf, verdunstet die Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz und überlässt sie dann der freiwilligen Verdunstung in trockner Luft. Zuerst setzen sich Zuckerkrystalle ab, die wiederholt decantirte Lösung giebt endlich Krystalle der Verbindung, welche in feuchter Luft zerfliessen. Ihr Geschmack ist zugleich süss und salzig.

Die Analyse dieser Krystalle gab:

	Péligot.		*Theorie.*
Kohlenstoff	36,8	36,8	36,0
Wasserstoff	5,8	5,6	5,5
Sauerstoff	42,9	42,8	44,0
Chlornatrium	14,5	14,8	14,5
	100,0	100,0	100,0.

1) Payen's Gewerbschemie, übers. von Fehling p. 414.

2) Péligot, Ann. de Chim. et de Phys. LXVII. p. 113; Ann. der Chem. und

Péligot giebt dieser Verbindung die Formel $C_{24} H_{21} O_{21}, \{$ Na Cl. Vielleicht war das von diesem Chemiker analysirte Product durch zu hohe Temperatur beim Trocknen etwas caramelisirt worden.

Zucker-Borax. Wenn man Zucker und Borax in Wasser gemeinschaftlich auflöst, so setzt die zur Syrupsconsistenz verdampfte Flüssigkeit zuerst Zuckerkrystalle ab; aus der syrupartigen Mutterlauge fällt Syrup dennoch eine zähe Substanz, welche Stürenberg als eine Verbindung von Zucker mit Borax betrachtet[1]).

Zucker-Baryt, $C_{24} H_{22} O_{22}$, 2 Ba O. Diese Verbindung wird durch Mischen von Barytwasser mit Zuckerlösung dargestellt. Sind die Flüssigkeiten sehr verdünnt, so muss man sie sieden lassen; sodann sieht man in der heissen Flüssigkeit kleine warzenförmige Krystalle entstehen, welche sich an die Wände des Gefässes ansetzen. Wendet man concentrirtere Flüssigkeiten an, nimmt man z. B. eine Lösung von 1 Th. Aetzbaryt in 3 Th. Wasser, und mischt die noch heiss filtrirte Lösung mit einem Syrup aus 2 Th. Zucker und 4 Th. Wasser bestehend, so erstarrt das Gemisch nach und nach zu einem Krystallbrei, dessen Consistenz beim Erwärmen noch zunimmt.

Der Zucker-Baryt erscheint in glänzenden Schuppen von dem Ansehen der krystallisirten Borsäure; er ist wenig löslich in kaltem Wasser; sein Geschmack ist ätzend; er bläuet rothes Lakmuspapier gerade so, wie es Baryt allein thun würde; Säuren zersetzen ihn leicht unter Abscheidung des Zuckers, und selbst Kohlensäure bewirkt diese Zersetzung sehr schnell, so dass man diesen Körper stets mit frisch ausgekochtem Wasser waschen und bei Abschluss der Luft trocknen muss.

In der Wärme verliert er kein Wasser; nach dem Trocknen im leeren Raume hat er dieselbe Zusammensetzung, wie nach dem Trocknen bei 220°. Er ist unlöslich in Holzgeist.

Die Analysen des Zucker-Baryts gaben folgende Resultate:

Pharm. XXX. p. 69; Journ. für prakt. Chem. XIII. p. 378; XV. p. 65; Soubeiran, Journ. de Pharm. (3) I. p. 469.

1) Stürenberg, Archiv der Pharm. XVIII. p. 279.

	Péligot.		*Stein* [1]).		*Soubeiran.*			*Theorie.*
Kohlenstoff	28,7	27,6	28,3	28,4	29,0	28,8	29,4	29,1
Wasserstoff	4,5	4,4	4,5	4,4	4,4	4,5	4,5	4,5
Baryt	31,0	30,8	31,0	31,0	31,8	30,9	31,1	30,8
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,	35,6
								100,0.

Durch Zusatz von absolutem Alkohol zu einer Lösung von Zuckerbaryt erhält Brendecke einen Niederschlag, der 18,5 Proc. Baryt enthielt.

§ 979. Zucker-Kalk. Man kennt zwei bestimmte Verbindungen des Zuckers mit dem Kalk; die eine derselben enthält 1 At. Zucker auf 1 Doppelatom Kalk und ist löslich in Wasser, die andere 1 At. Zucker auf 3 Doppelatome Kalk [2]), und ist unlöslich in Wasser.

α) Die *Verbindung* $C_{24} H_{22} O_{22}$, 2 Ca O. Man erhält sie, wenn man ziemlich dünne Kalkmilch mit Zuckerlösung (2 Th. Kalk auf 13 Th. Zucker) zusammenbringt, so dass letztere im geringen Ueberschuss vorhanden ist, die Flüssigkeit filtrirt und durch Alkohol fällt; der überschüssig angewendete Zucker bleibt in der Lösung.

Man kann auch Kalkmilch zu einer concentrirten Zuckerlösung bringen, bis alles gelöst ist und die filtrirte Flüssigkeit vermittelst Alkohol von 85° fällen.

Der so erhaltene Zuckerkalk bildet einen weissen Niederschlag, der beim Trocknen zu einer zerbrechlichen, harzähnlichen Masse zusammenschwindet. Dieser Körper, obgleich nicht krystallinisch, zeigt doch stets die nämliche Zusammensetzung und enthält 14 Proc. Kalk. Er ist in Wasser leicht löslich; seine Lösung trübt sich beim Erhitzen und gerinnt endlich vollständig, gerade so wie Albumin. Der Kalkniederschlag verschwindet aber in dem Masse, als die Temperatur abnimmt und die Flüssigkeit ist schon vollständig klar, ehe sie selbst gänzlich erkaltet ist.

1) Stein, Ann. der Chem. und Pharm. XXX. p. 82. Dieser Chemiker giebt dem Zucker-Baryt die Formel $C_{12} H_{10}$ Ba O_{11}; er glaubt, der Baryt habe bei der Verbrennung des Salzes noch Kohlensäure zurückhalten können. Er hat jedoch eben so wie Soubeiran seine Analysen mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt.

Die Formel Stein's erfordert 30,2 Kohlenstoff, 4,2 Wasserstoff, 31,9 Baryt.

2) Péligot, Compt. rend. XXXII. p. 333; Ann. der Chem. u. Pharm. LXXX. p. 342; Journ. für prakt. Chem. LII. p. 405; Pharm. Centralbl. 1851 p. 296; Liebig und Kopp's Jahresber. 1851 p. 549.

An der Luft setzt die Lösung des Zuckerkalkes nach und nach Rhomboëder von kohlensaurem Kalkhydrat ab (Pelouze).

β) Die *Verbindung* $C_{24}H_{22}O_{22}$, 6 CaO (bei 110°). Sie ist der Niederschlag, der sich beim Sieden des vorstehenden Salzes bildet. Es gelingt, diesen Niederschlag abzuscheiden, wenn man die im Sieden erhaltene Flüssigkeit filtrirt. Sie ist unter diesen Bedingungen sowohl in kaltem, als in heissem Wasser unlöslich. Sie enthält 32,9 Proc. Kalk.

Die Bildung dieser Körper lässt sich auf folgende Weise erklären: Wenn man eine mit Kalk gesättigte Zuckerlösung erwärmt, so dass sich ein reichlicher Niederschlag erzeugt, so enthält die Flüssigkeit einen Theil Zucker frei, der vorher an Kalk gebunden war; lässt man nun die Flüssigkeit erkalten, so nimmt der freie Zucker den Kalk auf, der als ($C_{24}H_{22}O_{22}$, 6 CaO) zu Boden gefallen war und diese letztere Verbindung verschwindet in dem Masse, als die Flüssigkeit sich abkühlt. In der That ist diese Verbindung fast unlöslich in reinem Wasser, leicht löslich in zuckerhaltigem.

Der Zucker wird ferner sogleich als fast unlösliche Kalkverbindung gefällt, wenn man zu gepulvertem Kalk Zuckersyrup von 35° Baumé zusetzt; der Niederschlag enthält viel überschüssigen Kalk. Durch diese Reaction lässt sich der Zucker aus den Melassen gewinnen[1]).

γ) Es scheint noch eine dritte Verbindung des Zuckers mit dem Kalk, $C_{24}H_{22}O_{22}$, 4 CaO zu existiren, die aber nicht isolirt werden kann. Man weiss nur, dass Zuckerwasser eine Kalkmenge auflösen kann, welche grösser ist als die, welche der Zusammensetzung des einbasischen Salzes entspricht. Péligot fand, dass die Menge des Kalkes, die sich in zuckerhaltigem Wasser auflöst, je nach der Dichte dieser Flüssigkeit variirt. Man ersieht dies aus der folgenden Tabelle, welche angiebt die Zusammensetzung und die Dichte der zuckerhaltigen Flüssigkeit; die Dichte derselben nach dem Sättigen mit Kalk; die Mengen des Kalkes und des Zuckers, welche in 100 Th. des Rückstandes enthalten sind, der nach dem Abdampfen einer jeden dieser Lösungen bis zur Trockne bleibt (dieser Rückstand ist bei 120° getrocknet worden):

1) Rousseau, Compt. rend. XXXII. p. 421.

Zucker in 100 Theilen Wasser.	*Dichte der zuckerhaltigen Flüssigkeit.*	*Dichte der mit Kalk gesättigten zuckerhaltigen Flüssigkeit.*	*100 Theile des Rückstandes enthalten*	
			Kalk.	*Zucker.*
40,0	1,122	1,179	21,0	79,0
37,5	1,116	1,175	20,8	79,2
35,0	1,110	1,166	20,5	79,5
32,5	1,103	1,159	20,3	79,7
30,0	1,096	1,148	20,1	79,9
27,5	1,089	1,139	19,9	80,1
25,0	1,082	1,128	19,8	80,2
22,5	1,075	1,116	19,3	80,7
20,0	1,068	1,104	18,8	81,2
17,5	1,060	1,092	18,7	81,3
15,0	1,052	1,080	18,5	81,5
12,5	1,044	1,067	18,3	81,7
10,0	1,036	1,053	18,1	81,9
7,5	1,027	1,040	16,9	83,1
5,0	1,018	1,026	15,3	84,7
2,5	1,009	1,014	13,8	86,2

Der Kalk ist ausserordentlich geeignet, dem Zucker bei den Arbeiten in der Zuckerfabrikation Stabilität zu ertheilen. Eine Zuckerlösung verändert sich, wenn sie 48 Stunden lang mit $^1/_2$ Atom Kalk gekocht wird, nicht im Geringsten, während eine ähnliche Lösung ohne Kalk unter denselben Bedingungen gekocht, fast allen Zucker eingebüsst hat. Dieser Versuch rechtfertigt den Vorzug des alkalinischen Verfahrens vor dem neutralen, welches letztere in der neueren Zeit als eine Verbesserung in der Zuckergewinnung empfohlen worden ist[1]).

Der Zucker verliert bei seiner Auflösung in Kalk einen Theil seines Drehungsvermögens.

Der Zuckerkalk löst schon bei gewöhnlicher Temperatur phosphorsauren Kalk, namentlich frisch gefällten auf[2]). Er löst auch kohlensauren Kalk[3]).

1) Dubrunfaut, Compt. rend. XXXII. p. 498.

2) Bobierre, ibid. XXXII. p. 859; Journ. für prakt. Chem. LIII. p. 508; Ann. der Chem. und Pharm. LXXX. p. 344.

3) Barreswil, Compt. rend. XXXII. p. 469; Journ. für prakt. Chem. LIII. p. 62; Ann. der Chem. und Pharm. LXXX. p. 344.

Zucker-Kupferoxyd-Kalk. Weder der Zucker, noch der Zuckerkalk lösen Kupferoxydhydrat auf; wenn man aber das Gemenge beider Körper auf einander einwirken lässt, wenn man z. B. Zucker zu einer Lösung von Zuckerkalk bringt und sodann Kupferoxydhydrat hinzusetzt, so sieht man letzteren Körper mit grosser Leichtigkeit sich lösen. Die so erhaltene Flüssigkeit ist alkalisch und besitzt eine violettblaue Färbung. Beim Trocknen im leeren Raume, giebt sie ein blaues, nicht krystallinisches Salz. Wenn man die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlässt, so scheidet sie nach und nach gelbes Kupferoxydulhydrat ab.

Diese Bildung des Zucker-Kupferoxyd-Kalkes, einer in Wasser leicht löslichen Verbindung, erklärt, warum Kupfer-, Eisen- und andere Metalllösungen mit einer gewissen Menge Zuckerlösung gemengt, durch Alkalien, die sie unter den gewöhnlichen Umständen fällen, nicht mehr niedergeschlagen werden.

Wenn man nach Barreswil [1]) concentrirte Lösungen von Zucker und Kupfervitriol mit einander mischt, so bildet sich mit der Zeit ein bläulich weisser Niederschlag, welcher $C_{24}H_{22}O_{22}$, $2 SO_4 Cu +$ 8 Aq. enthält. Durch Behandeln dieses Niederschlages mit Baryt, lässt sich aus dieser Verbindung krystallisirbarer Zucker ausziehen, wobei Kupferoxyd und schwefelsaurer Baryt gefällt wird. In Wasser gelöst, giebt die nämliche Verbindung in der Wärme einen rothen Niederschlag von Kupferoxydul; bei gelinder Wärme getrocknet und nach und nach bis auf 140° erhitzt, verliert sie Wasser und hinterlässt endlich wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd und eine schwarze Humussubstanz.

Zucker-Bleioxyd, $C_{24}H_{18}Pb_4O_{22}$. Die Verbindung [2]) wird leicht vermittelst Zucker und ammoniakalischem essigsauren Bleioxyd dargestellt; es bildet sich ein gallertartiger Niederschlag, den man mit kaltem Wasser auswäscht und sodann in siedendem löst. Lässt man diese Lösung in einem verschlossenen Gefässe ruhig stehen, so sieht man nach einigen Tagen Zuckerkalk in weissen, warzenförmigen Krystallen, bisweilen auch in Nadeln sich bilden. Man muss das Product vor der Kohlensäure der Luft schützen.

---

1) Barreswil, Journ. de Pharm. (3) VII. p. 29.

2) Berzelius, Ann. de Chim. XCV. p. 60; Péligot, Ann. de Chim. et de Phys. LXXIV. p. 103.

Diese Verbindung lässt sich bis auf 200° erhitzen, ohne sich zu verändern. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser.

Dieselbe Verbindung bildet sich durch Mischen einer Lösung von Zuckerkalk mit neutralem essigsaurem Bleioxyd [1]).

Endlich kann man sie auch darstellen, wenn man Bleiglätte auf Zuckerlösung in der Kälte einwirken lässt; mit der Zeit entzieht dieses Oxyd der Lösung allen Zucker [2]).

Der Zuckerkalk gab bei der Analyse folgende Resultate:

	Berzelius.	*Péligot.*			*Soubeiran.*			*Theorie.*
		bei 100°.	bei 100°.	bei 170°.				
Kohlenstoff	,,	19,0	19,1	19,0	,,	,,	,,	19,4
Wasserstoff	,,	2,7	2,6	2,5	,,	,,	,,	2,3
Bleioxyd	58,26	59,0	,,	59,3	59,5	58,5	59,0	59,0
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,	19,3
								100,0.

Nitroderivate des Zuckers.

§ 980. Wenn man Rohrzucker mit einem Gemisch von Salpetersäure und concentrirter Salpetersäure behandelt, so erhält man nach Schönbein [3]) eine klebrige, unlösliche Masse, die nach dem Waschen und Austrocknen in der Kälte fest und spröde wird. Die Bildung dieses Productes ist von keiner Gasentwickelung begleitet.

Dieser Nitrozucker ist farblos, ohne Geruch und Geschmack, und verhält sich gegen Lösungsmittel einem Harze ähnlich. In der Wärme wird er weich und explodirt bei höherer Temperatur. Nach Reinsch kann man ihn durch freiwilliges Verdunsten der kalt bereiteten Lösung in sternförmig gruppirten Krystallen erhalten.

Wenn man den Nitrozucker in der Sommerwärme unter Wasser liegen lässt, so wird er weich und klebrig, und das Wasser wird salpetersäurehaltig.

---

1) Soubeiran, Journ. de Pharm. (3) I. p. 476.

2) Dubrunfaut, Compt. rend. XXXII. p. 498.

3) Schönbein, Poggend. Ann. LXX. p. 167; Svanberg, Pharm. Centralbl. 1848 p. 702; Reinsch, Jahrbuch für prakt. Pharm. XVIII. p. 102; Vohl, Ann. der Chemie und Pharm. LXX. p. 360; Gebr. Knop, Journ. für prakt. Chem. LVI. p. 334.

Seine Auflösung in einem Gemenge von Alkohol und Aether zersetzt sich beim Sieden mit schwefligsaurem Ammoniak; es entwickelt sich ein wesentlich aus Stickstoff bestehendes Gas, während der Rückstand Ammoniaksalze enthält.

Durch eine Kupferoxydullösung wird der Nitrozucker ebenfalls zersetzt.

Krümelzucker oder Glücose.

Synon.: Traubenzucker, Stärkezucker, Harnruhrzucker.

Zusammensetzung: $C_{12} H_{12} O_{12} + 2$ Aq.

§ 981. Der in den getrockneten Weinbeeren enthaltene körnige Zucker, der mehlige Ueberzug auf reifen Pflaumen, Feigen und anderen Früchten, besteht aus einer eigenthümlichen Substanz, welche Lowitz und Proust[1]) zuerst von dem gewöhnlichen Zucker zu unterscheiden wussten. Die nämliche Substanz, welche man jetzt ziemlich allgemein Krümelzucker oder Glücose nennt, findet sich auch in Begleitung von nicht krystallisirbarem Zucker (§ 988) im Honig, und in nicht unbedentender Menge in dem Harne der an *Diabetes mellitus* Leidenden[2]). Ausserdem findet sich der Krümelzucker normal im Organismus im Dünndarminhalte und Chylus nach dem Genusse von Nahrungsmitteln, welche Stärkmehl und Zucker enthalten, im Blute, im Hühnerei, im Harn des Fötus der Kuh und des Schafes, in der Allantois- und Amniosflüssigkeit von Schafen, Schweinen und Rindern, und endlich in der Leber. Kirchhoff[3]) hat zuerst gezeigt, dass das Stärkmehl durch Sieden mit verdünnter Schwefelsäure in Krümelzucker übergeführt werden kann; Braconnot[4]) beobachtete die nämliche Umwandelung der Cellulose. Viele Pflanzenstoffe, wie das Amygdalin, Salicin, Phloridzin, die

1) Lowitz, Dr. Crell's chem. Ann. 1792 I. p. 218 und 345; Proust, Journ. de Phys. et de Chim. LXIII. p. 257; LXIX. p. 428, Ann. de Chim. LVII. p. 131, 225.

2) Thénard und Dupuytren, Ann. de Chim. XLIV. p. 45.

3) Kirchhoff, Journ. de Phys. et de Chim. LXXIV. p. 199; Schweigger's Journ. XIV. p. 389.

4) Braconnot, Ann. de Chim. et de Phys. XII. p. 172; Schweigger's Journ. XXVII. p. 328.

Rhodeoretinsäure, die Ruberythrinsäure, das Arbutin, Populin, Quercitrin, Aesculin, die Caincasäure, die Chinovagerbsäure, die Galläpfelgerbsäure etc. spalten sich durch die Einwirkung von verdünnten Säuren oder von Synaptase in Krümelzucker und in andere Substanzen [1]).

Saussure und Proust haben zuerst die Zusammensetzung des Krümelzuckers ermittelt.

Zuweilen verwechselt man den Krümelzucker mit dem nichtkrystallisirbaren Zucker oder Fruchtzucker (§ 988), welcher dieselbe Zusammensetzung und dieselben chemischen Eigenschaften wie der Krümelzucker besitzt, sich aber von demselben durch fehlende Krystallform und durch die Richtung des Drehungsvermögens unterscheidet. Uebrigens erleidet dieser krystallisirbare Zucker mit der Zeit eine Molekularumwandelung und geht in Krümelzucker über.

§ 982. Aus dem Honig lässt sich der Krümelzucker vermittelst Alkohol ausziehen und von dem nichtkrystallisirbaren Zucker trennen, mit dem er gemengt vorkommt. In der Kälte löst der Alkohol nur diese Art von Melasse auf und nimmt nur wenig von dem Krümelzucker mit, der demnach zum grössten Theil in dem Rückstand bleibt. Man wäscht den Rückstand mit Alkohol, presst ihn aus, löst ihn in Wasser, behandelt die Lösung mit Knochenkohle und Eiweiss, dampft ein und stellt die Lösung zum Krystallisiren hin.

Man erhält den Traubenzucker aus den Weintrauben, besonders den sehr süssen der südlichen Klimate, indem man den ausgepressten Saft mit Kalk neutralisirt, ihn hierauf klärt, entweder mit Eiweiss oder besser mittelst Filtration durch Knochenkohle, dann eindampft und zum Krystallisiren hinstellt.

Aus dem diabetischen Harn kann derselbe auf folgende Weise dargestellt werden: Man verdampft den Harn im Wasserbade zur Trockne, wäscht dann die stark gefärbte krystallinische Masse auf einem Filter mit kaltem Weingeist, und reinigt den Rückstand durch

---

1) Gerhardt fand vor einigen Jahren, dass durch mehrstündiges Sieden von Leim mit verdünnter Schwefelsäure sich eine beträchtliche Menge von schwefelsaurem Ammoniak und zugleich eine zuckerartige Substanz, wahrscheinlich Krümelzucker, bildet. Wenigstens zersetzte sich dieser Körper mit Bierhefe zusammengebracht in Alkohol und Kohlensäure.

wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser. Auch hierbei erleichtert die Anwendung von Thierkohle die Reindarstellung ungemein.

In ausgedehntem Massstabe wird der Krümelzucker aus dem Stärkemehl bereitet, indem er einen wichtigen Handelsartikel bildet, nämlich zum Verbessern des Traubensaftes in sehr grosser Menge verbraucht wird. Man kocht einen Theil Kartoffelstärkemehl mit $^1/_{100}$ — $^1/_{10}$ des Gewichts Schwefelsäure und 4 Theilen Wasser unter fortwährender Ersetzung des verdampften Wassers. Die Auflösung des Stärkemehls wird sehr bald dünnflüssig, es entsteht zuerst Dextrin (§ 953) und später Zucker. Je grösser die Menge der angewendeten Schwefelsäure, desto schneller wird die Umwandelung in Zucker bewerkstelligt. Für die Dampfkochung ist das passendste Verhältniss 100 trocknes Stärkemehl, 150—200 Wasser und 1—3 Th. Schwefelsäure. Unter Druck, bei höherer Temperatur, erfolgt die Zuckerbildung ebenfalls schneller und unter Aufwand einer geringeren Menge Säure. Eine kleine Menge Oxalsäure, etwa $^1/_{200}$, kann mit Vortheil bei der Zuckerbildung anstatt der Schwefelsäure angewandt werden. Die Säure, welche die Zuckerbildung bewerkstelligt hat, findet sich unverändert in der Flüssigkeit, man entfernt sie durch Neutralisation der Flüssigkeit mit Kalkmilch, wobei ein Ueberschuss sorgfältig zu vermeiden ist, weil derselbe zersetzend auf den Zucker wirkt, oder mit kohlensaurem Kalk, filtrirt von dem unlöslichen Kalksalze (schwefelsaurem oder oxalsaurem Kalke) ab und verdampft bis zur Syrupconsistenz, wo dann der Zucker in kürzerer oder längerer Zeit krystallinisch erstarrt.

Auch durch Diastase wird das Stärkemehl in Krümelzucker umgewandelt. 8 Theile geschrotetes Gerstenmalz werden bei 70° C. mit 400 Theilen Wasser digerirt und dann der Flüssigkeit 100 Theile Stärkemehl zugesetzt, welches sich bald löst und bei fortgesetzter Digestion bei dieser Temperatur sich ganz in Zucker umwandelt. Oder man rührt das Stärkemehl mit kaltem Wasser an, bildet durch Zugiessen von kochendem Wasser unter fortwährendem Umrühren Kleister, lässt diesen auf ungefähr 60° erkalten, rührt dann das frisch zerquetschte feuchte Gerstenmalz ein und digerirt, so lange es ohne merkliche Bildung von Milchsäure geschehen kann, etwa 8—10 Stunden bei ungefähr 60—65° C. 80 Theile Stärkemehl, 10 Theile Malz, 450—560 Theile Wasser haben sich als ein zweckmässiges Verhältniss bewährt. Der Rechnung nach müssten 100 Theile

trocknes Stärkemehl, indem sich dasselbe bei der Umwandelung in Zucker mit 4 At. Wasser verbindet, 122 Theile Stärkezucker liefern; Saussure erhielt 110 Theile, Brunner 104—106 Theile. Bei der fabrikmässigen Bereitung des Stärkezuckersyrups mit Hülfe von Schwefelsäure resultiren von 100 Pfund Stärkemehl, welches in dem gewöhnlichen Zustande wohl 10 Proc. hygroskopische Feuchtigkeit enthält, 100 Pfund Syrup. Nach den Versuchen von Fremy bildet sich bei der Umwandelung von Stärke in Zucker eine wechselnde Menge von Mannazucker (Mannit). Bei dem Operiren mit Diastas oder Malz bleibt gewöhnlich ein nicht unbeträchtlicher Antheil Dextrin in dem Syrup.

Um Traubenzucker aus dem Lignin oder der Holzfaser zu bereiten, werden 12 Theile Sägespäne oder Papierschnitzel allmälig mit 5 Theilen Schwefelsäure gemengt, die vorher mit 1 Theile Wasser verdünnt war. Man muss Sorge tragen, dass keine Erhöhung der Temperatur stattfindet. Nach 24stündigem Stehen wird die teigige Masse mit Wasser verdünnt, die Flüssigkeit hierauf 10 Stunden lang gekocht, dann die Säure mit Kalk neutralisirt und hierauf weiter gearbeitet, wie eben beschrieben worden.

§ 983. Der Krümelzucker krystallisirt aus einer mittelconcentrirten Lösung in halbkugelförmigen Warzen oder in fasrigen, blumenkohlähnlichen Gestalten. Wenn man mit grossen Massen und mit weingeistiger Lösung arbeitet, so erhält man zuweilen durchsichtige, klare, deutliche Krystalle mit ausgebildeten Flächen, welche das Licht doppelt brechen [1]).

Er ist weniger leicht löslich in Wasser, als der Rohrzucker; er bedarf zu seiner Lösung $1^1/_3$ seines Gewichtes kaltes Wasser; in siedendem Wasser ist er in allen Verhältnissen löslich, es bildet sich ein Syrup, der zwar zuckersüss schmeckt, welcher sich aber nicht so in Fäden ziehen lässt wie der Rohrzuckersyrup. In Pulverform auf die Zunge gebracht, schmeckt der Krümelzucker piquant und mehlig; der Geschmack wird aber zuckerartig in dem Verhältniss, als der Krümelzucker sich löst.

Man braucht $2^1/_2$ Mal so viel Krümelzucker als Rohrzucker, um dem nämlichen Volumen Wasser die gleiche Süssigkeit zu ertheilen.

Seine Löslichkeit in Alkohol ist ebenfalls geringer als die des

---

1) Mitscherlich, Compt. rend. XXIII. p. 909.

Rohrzuckers; aus der siedend gesättigten Lösung setzen sich beim Erkalten irreguläre Krystalle ab, welche den Alkohol hartnäckig zurückhalten.

Die Lösung des Krümelzuckers lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab [1]).

Der Krümelzucker schmilzt im Wasserbade, d. h. bei 100° oder einige Grade darunter, wobei er 9 Proc. = 2 At. Krystallwasser verliert. Im geschmolzenen Zustande bildet er eine gelbliche, durchsichtige Masse, welche Feuchtigkeit aus der Luft an sich zieht und von Neuem körnig krystallisirt, sobald sie ihr Krystallwasser wieder aufgenommen hat.

Bei 140° verliert der Krümelzucker von Neuem Wasser und geht in Caramel (§ 996) über.

Bei noch stärkerem Erhitzen bilden sich dieselben Zersetzungsproducte wie beim Rohrzucker.

Verdünnte siedende Salzsäure und Schwefelsäure verwandelt den Krümelzucker in eine braune oder schwarze Substanz (*Ulmin*, *Ulminsäure*, § 998 α); kann die Luft dazu treten, so entsteht auch Ameisensäure.

Beim Zusammenreiben von reinem Krümelzucker mit concentrirter Schwefelsäure, bildet sich ebenfalls eine gepaarte Säure (§ 987).

Der Krümelzucker verbindet sich mit den Metalloxyden gleich dem Rohrzucker, die Verbindungen zersetzen sich aber weit leichter. Wenn man Kalilösung mit Krümelzucker erhitzt, so wird schon bei 60—70° die Lösung braun und verbreitet einen Geruch nach verbranntem Zucker. Es bildet sich hierbei Glucinsäure (§ 995) und Melassinsäure (§ 998 β).

Mit Bleisuperoxyd gekocht, verwandelt sich der Krümelzucker in ameisensaures und kohlensaures Bleioxyd, zugleich entweicht Kohlensäure unter heftigem Aufbrausen. Diese Reaction kann vortheilhaft zur Darstellung des ameisensauren Bleioxydes benutzt werden [2]).

Der Krümelzucker reducirt gewisse Metalloxyde weit leichter als

1) Ueber die optischen Eigenschaften des Krümelzuckers siehe Dubrunfaut, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XVIII. p. 99; XXI. p. 169.

2) Stürenberg, Ann. der Chemie und Pharm. XXIX. p. 294.

der Rohrzucker. Wenn man zu Krümelzuckerlösung etwas Kali setzt und darauf tropfenweise eine verdünnte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd hinzufügt, so bildet sich eine dunkle Flüssigkeit, und es scheidet sich nach einigen Augenblicken, ohne dass man die Temperatur zu erhöhen braucht, Kupferoxydulhydrat aus.

Beim Erhitzen bis zum Sieden entfärbt sich die Flüssigkeit und alles Kupfer scheidet sich als Oxydul aus. Eine Flüssigkeit, welche nur 0,00001 Krümelzucker in Lösung hält, giebt noch auf Zusatz von Kali und einigen Tropfen schwefelsaurem Kupferoxyd einen wahrnehmbaren rothen Niederschlag; 0,000001 Krümelzucker ist hinreichend, um der Flüssigkeit eine röthliche Färbung zu ertheilen, die je nach der Lage des Glases zum Licht merklich ist. Rohrzucker bewirkt in der Kälte keine Reduction[1]).

Eine ähnliche Reduction findet statt, wenn man essigsaures Kupferoxyd mit Krümelzuckerlösung kocht; es setzt sich Kupferoxydulhydrat ab, während Essigsäure entweicht und in der Flüssigkeit ein nicht weiter untersuchtes Kupfersalz zurückbleibt.

Salpetersaures Quecksilberoxydul setzt beim Sieden mit Krümelzucker metallisches Quecksilber ab; Quecksilberchlorid wird zu Chlorür reducirt.

Salpetersaures Silberoxyd und Goldchlorid scheiden mit siedender Krümelzuckerlösung zusammengebracht, ebenfalls Metall ab.

Freies Chlor und Superchloride verhalten sich gegen Krümelzucker wie gegen Rohrzucker.

Der Krümelzucker in fester Gestalt oder als Syrup wird in der Bierbrauerei (in Bayern nicht) und Branntweinbrennerei, sowie als Zusatz zu geringen Weinen, um sie zu verbessern, angewendet.

§ 984. Unter dem Einflusse der Fermente erleidet der Krümelzucker mannichfache Umwandlungen; die Producte variiren je nach der Natur der Fermente und den Umständen, unter welchen man arbeitet.

α) *Die geistige oder weinige Gährung* (Alkoholgährung)[2]).

---

1) Trommer, Ann. der Chemie und Pharm. XXXIX. p. 360.

2) Chaptal, Ann. de Chim. LXXV. p. 96; Thénard, ibid. XLVI. p. 294; Gay-Lussac, ibid. LXXVI. p. 245; LXXXVI. p. 175; XCV. p. 311; Ann. de Chim. et de Phys. XVIII. p. 380; Colin, ibid. XXVIII. p. 128; XXX. p. 42; Cagniard-Latour, Journ. für prakt. Chem. VIII. p. 415; XVI. p. 247; Th.

Die Hefe, so wie sie sich bei der Gährung der Bierwürze bildet, besitzt im hohen Grade die Eigenschaft, Krümelzucker in Alkohol und Kohlensäure zu zerlegen:

$$\underbrace{C_{12} H_{12} O_{12}}_{\text{Krümelzucker}} = 4\, C O_2 + 2\, \underbrace{C_4 H_6 O_2}_{\text{Alkohol}}.$$

Es scheint eine wesentliche Bedingung zu sein, damit ein Ferment diese Gährung hervorrufe, dass die Flüssigkeit sauer reagire; es ist übrigens Thatsache, dass mehrere organische Säuren, wie Weinsäure, Milchsäure, Citronensäure und im Allgemeinen die in den Pflanzensäften enthaltenen nicht flüchtigen Säuren die geistige Gährung befördern.

Unter gewissen, noch nicht festgestellten Bedingungen findet man in der gegohrnen Flüssigkeit Homologe des Alkohols, nämlich das Trityloxydhydrat (Propylalkohol, § 1026 b), das Tetryloxydhydrat (Butylalkohol, § 1051) und hauptsächlich Amyloxydhydrat (§ 1084), welchen Körpern der Branntwein seinen unangenehmen Geschmack verdankt. Die Gegenwart dieser Substanzen in den Producten der Gährung des Mostes, der Bierwürze, der Runkelrübenmelasse und des Stärkesyrups scheint zu beweisen, dass sie sämmtlich von einer Umwandlung des Krümelzuckers durch eine Gährung herrühren, welche aufgehört hat, eine nur weinige oder geistige zu sein, und welche durch eine eigenthümliche Einwirkung der Fermente ihren normalen Lauf verlassen hat. Die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung des Krümelzuckers und der der Alkohole ist übrigens eine sehr einfache, wie aus folgenden Gleichungen ersichtlich ist[1]:

$$\underbrace{2\, C_{12} H_{12} O_{12}}_{\text{Krümelzucker.}} = 8\, C O_2 + \begin{cases} C_4 H_6 O_2, & \text{Aethyloxydhydrat,} \\ 2\, C_6 H_8 O_2, & \text{Trityloxydhydrat,} \\ 2\, H O. & \end{cases}$$

$$= 8\, C O_2 + \begin{cases} 2\, C_8 H_{10} O_2, & \text{Tetryloxydhydrat,} \\ 4\, H O. & \end{cases}$$

v. Saussure, ibid. XIV. p. 152; XXIV. p. 47; Schwann, Poggend. Ann. XLI. p. 184; Liebig, Ann. der Chem. und Pharm. XXX. p. 250, 363; XLI. p. 357; Mitscherlich, Poggend. Annal. LIX. p. 94 etc. etc.

1) Chancel, Compt. rend. XXXVII. p. 409; Journ für prakt. Chemie LX. p. 205; Pharm. Centralbl. 1853 p. 824; Liebig und Kopp's Jahresber. 1853 p. 503.

$$= 8\,CO_2 + \begin{cases} C_6\,H_8\,O_2, \text{ Tritylox ydhydrat,} \\ C_{10}\,H_{12}\,O_2, \text{ Amyloxydhydrat.} \\ 4\,HO. \end{cases}$$

β) Die *Milchsäuregährung*[1]. Wenn die Fermente, anstatt sauer zu sein, in Folge einer freiwilligen Zersetzung alkalisch reagiren, so verwandeln sie fast immer den Krümelzucker in Milchsäure (§ 452), ohne dass Gasentwickelung dabei stattfindet. Diese Umwandlung geht besonders bei der Berührung von Krümelzucker mit veränderter Diastase, mit faulender Membran, mit altem Käse u. s. w. vor sich. Sie bleibt gewöhnlich nicht bei der Bildung der Milchsäure stehen; es zersetzt sich unter dem Einflusse des Fermentes auch diese Säure unter Wasserstoffentwickelung, und giebt sodann Buttersäure und Essigsäure.

Diese Art der Umwandlung des Krümelzuckers findet oft in Bier und Wein statt. Sie lässt sich durch Zusatz von Alkohol zu diesen Flüssigkeiten vermeiden.

γ) Die *schleimige Gährung*[2]. Um diese Gährung hervorzurufen, braucht man nur Hefe mit Wasser zu kochen, und in der filtrirten Flüssigkeit Krümelzucker (oder Rohrzucker) aufzulösen. Der Krümelzucker verwandelt sich sodann in eine klebrige Substanz, welche dem arabischen Gummi ähnelt (§ 960); diese Erscheinung findet in den weissen Weinen statt, wenn sie fadenziehend und zähe wie Eiweiss werden. Oft ist diese Gährung mit beträchtlicher Gasentwickelung, sowie mit Mannitbildung (§ 999) begleitet.

Der Krümelzucker erleidet direct die so eben erwähnten Umwandelungen, ohne erst in eine Zwischenverbindung überzugehen; der Rohrzucker dagegen verwandelt sich zuerst stets in Krümelzucker oder richtiger in nichtkrystallisirbaren, mit dem Krümelzucker isomeren Zucker.

§ 985. Die Bestimmung des Krümelzuckers geschieht auf dieselbe Weise, wie die des Rohrzuckers (siehe § 972).

Die Bestimmung des Drehungsvermögens zuckerhaltiger Flüssigkeiten giebt schnell ein genaues Resultat, wenn die Flüssigkeiten

---

1) Boutron und Frémy, Annal. de Chim. et de Phys. (3) II. p. 257; Liebig's Ann. XXXIX. p. 181; Journ. für prakt. Chem. XXIV. p. 51.

2) Desfosses, Journ. de Pharm. XV. p. 602; Schweigger's Journ. LVIII. p. 98.

ausser dem Krümelzucker keine andere active Substanz enthalten. Ist in ihnen zugleich Rohrzucker enthalten, so wendet man die Umdrehung (Seite 602) durch Salzsäure an.

Diese Methode ist aber nicht anwendbar, wenn die Flüssigkeit ausser Krümelzucker auch noch nichtkrystallisirbaren Zucker enthält.

Metallderivate des Krümelzuckers.

§. 986. Die Lösung des Krümelzuckers in Alkalien wird schneller gebräunt als die des Rohrzuckers; wenn man jedoch gewisse Vorsichtsmassregeln anwendet, so lassen sich mit dem Krümelzucker Verbindungen herstellen, welche den Saccharaten ähnlich sind. Durch fortgesetzte Einwirkung der Alkalien auf Krümelzucker erhält man Glucinsäure (§ 989).

Krümelzucker-Chlornatrium [1]), $2\,C_{12}H_{12}O_{12}$, $NaCl + 3\,Aq$. Diese zuerst von Calloud in diabetischem Harne beobachtete Verbindung wird leicht erhalten, wenn man eine mittelstarke Lösung von 1 At. Kochsalz mit 2 At. Krümelzucker vorsichtig abdampft. Es scheidet sich sodann in harten und farblosen, sechsseitigen Doppelpyramiden ab; hat man einen Ueberschuss von Chlornatrium genommen, so krystallisirt dieses zuerst heraus.

Man reinigt diese Verbindung durch Umkrystallisiren. Es ist durchsichtig, leicht zu pulvern, ziemlich löslich in Wasser, und von süssem und zugleich salzigem Geschmack. In Alkohol von 96 Proc. ist es sehr wenig löslich. Bei 100° verliert es 4,3 = 2 At. Krystallwasser.

Die Krystalle dieser Verbindung haben nach Pasteur [2]) die hexagonale Form $+ R. - R. + \frac{1}{2} R$ und gehören dem rhombischen Systeme an; die anscheinend hexagonale Basis hat Winkel von 120° 12′ und 119° 54′, die Flächen der anscheinend hexagonalen Pyramide $+ R. - R$ gehören einer rhombischen Pyramide und einem

1) Calloud, Journ. de Pharm. XI. p. 562; Péligot, a. a. O.; Erdmann und Marchand, Journ. für prakt. Chem. XIII. p. 111; Brunner, Ann. der Chem. und Pharm. XXXI. p. 195; nach Péligot verliert die krystallisirte Verbindung beim Trocknen im leeren Raume bei 160° 6,0 Proc. Wasser; aber Erdmann hat gezeigt, dass bei dieser Temperatur die Verbindung vollständig zerstört wird.

2) Pasteur, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXI. p. 92.

brachydiagonalen Doma an; das Auftreten der 6 Flächen, die man für + 1/2 R gehalten hat, beruht auf Hemiëdrie. Senkrecht zur Axe der anscheinend hexagonalen Pyramide geschliffene Platten zeigen im polarisirten Lichte nicht den Charakter hexagonaler Krystalle.

Das Rotationsvermögen einer Lösung der Kochsalz-Krümelzuckerverbindung nimmt mit der Zeit ab, wie es bei einer Krümelzuckerlösung der Fall ist; diese Veränderung tritt in der Wärme schneller als in der Kälte ein [1]).

Krümelzucker-Baryt [2]), $C_{12}H_{11}BaO_{12}$. Man löst Baryt und Krümelzucker, eine jede Substanz für sich, in verdünntem Holzgeist auf; sodann mischt man beide Flüssigkeiten, so jedoch, dass die Krümelzuckerlösung etwas im Ueberschusse vorhanden ist. Man erhält sogleich einen weissen, flockigen Niederschlag, der mit Holzgeist gewaschen wird; man trocknet das Product im leeren Raume über Aetzkalk. Es erscheint dann als ein weisses, etwas gelbliches, voluminöses Pulver, das sich sehr leicht in Wasser löst und ätzend schmeckt. Ueber 100° wird es zersetzt, die Substanz bläht sich auf und wird schwarz, und giebt Wasser ab.

Die Analyse des Krümelzucker-Baryts gab:

	Mayer.			Theorie.
	a.	b.	c.	
Kohlenstoff	28,74	28,92	,,	29,09
Wasserstoff	4,63	4,79	,,	4,44
Baryt	31,05	,,	31,04	30,91.

Krümelzucker-Kalk. Man erhält ihn durch Fällen einer frisch bereiteten Lösung von gelöstem Kalk in Krümelzuckersyrup mit Alkohol; er ist ebenso veränderlich als die vorige Verbindung.

Wenn man Krümelzucker in Wasser auflöst und zu der Lösung Kalkmilch setzt, so wird die anfangs alkalische Lösung durch längeres Stehen nach und nach neutral, und die Kohlensäure fällt sodann keinen Kalk mehr. Scheidet man den Kalk durch Oxalsäure ab, so bleibt Glucinsäure in Lösung.

Krümelzucker-Bleioxyd [3]). Man stellt diese Verbin-

---

1) Vergl. den Supplementband dieses Werkes und Städeler, Pharm. Centralbl. 1854 p. 929.

2) Péligot, a. a. O.; Mayer, Annal. der Chemie und Pharm. LXXXIII. p. 138.

3) Stein, Ann. der Chem. und Pharm. XXX. p. 82.

dung dar, indem man eine wässrige Lösung von Krümelzucker in eine ammoniakalische Lösung von essigsaurem Bleioxyd giesst. Der Niederschlag löst sich anfangs auf und wird darauf permanent; der Krümelzucker muss in der Flüssigkeit im Ueberschusse vorhanden sein. Das entstandene Bleisalz wird bei gewöhnlicher Temperatur ausgewaschen und getrocknet; man muss dabei dafür sorgen, dass die Kohlensäure der Luft nicht zersetzend auf die Verbindung einwirke. Sobald es im leeren Raume kein Wasser mehr verliert, kann es im leeren Raume bei 150° erhitzt werden, ohne dass es sich verändert, ausser dass die ursprüngliche weisse Farbe in eine gelbliche übergeht.

Péligot fand bei der Analyse dieses Salzes:

	Péligot.		Theorie.
Kohlenstoff	14,1	,,	17,7
Wasserstoff	2,1	,,	2,1
Bleioxyd	66,0	66,4	66,2.

Die Formel dieser Verbindung scheint demnach die eines basischen Salzes zu sein: $C_{12}H_{11}PbO_{12}$, 2 PbO. — Bei der obigen Analyse hat vielleicht ein Verlust von Kohlenstoff stattgefunden, da in der That der Wasserstoff und das Bleioxyd mit der Theorie vollkommen übereinstimmen.

Schwefelsäurederivate des Krümelzuckers.

§ 987. Es ist durch die Versuche von Braconnot bekannt, dass beim Zusammenreiben von Holzfaser, leinenen Lumpen, Baumwolle etc. mit concentrirter Schwefelsäure eine gepaarte Säure entsteht (die *Holzschwefelsäure*), welche mit Baryt und Bleioxyd lösliche Salze bildet. Dieses Product geht wahrscheinlich dem Krümelzucker bei der Zuckerbildung der Holzfaser, des Gummi und der Stärke vermittelst Schwefelsäure voraus. Péligot fand in der That, dass eine ähnliche Säure (die *Zuckerschwefelsäure*) direct aus Krümelzucker und concentrirter Schwefelsäure entsteht.

Es haben mehrere Chemiker [1]) die Zusammensetzung der durch diese Reactionen entstehenden gepaarten Säuren zu bestimmen ver-

1) Péligot, Ann. de Chim. et de Phys. LXVII. p. 68; Blondeau de Carolles, Revue scientif. XIV. p. 480; Kalinowsky, Journ. für prakt. Chem. XXXV. p. 193; Fehling, Ann. der Chem. u. Pharm. LIII. p. 134; LV. p. 13.

sucht; sie konnten aber wegen der Nichtstabilität dieser Säuren und ihrer Salze, welche letztere in wässriger Lösung schnell in schwefelsaure Salze und Dextrin und Krümelzucker umgewandelt werden, keine constanten Resultate erlangen. Diese Umwandelung deutet jedoch an, dass diese Säuren $C_{12} H_{12} O_{12}$ in Verbindung mit *n* mal SO_3 enthält; es ist selbst wahrscheinlich, dass die Cellulose, die Stärke und der Krümelzucker mit Schwefelsäure die nämliche Verbindung bilden.

α) *Säure der Cellulose.* Blondeau stellt sie aus dem Bleisalze durch Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoff, Abscheiden des Schwefelbleies und Abdampfen der Flüssigkeit dar; er reinigt sie durch Fällen der wässrigen Lösung mit einem Gemenge von Alkohol und Aether, in welchem die Säure ganz unlöslich ist.

So dargestellt, erscheint die Holzschwefelsäure mit allen Eigenschaften einer energischen Säure. Sie macht die Zähne stumpf; ihr Geschmack erinnert an den unreifer Früchte. Gewöhnlich erscheint sie als syrupähnliche Masse, in welcher sich als Spuren einer Krystallisation nach einiger Zeit kleine weisse Punkte zeigen. Sie ist sehr zerfliesslich; ihre Lösung zersetzt sich in der Wärme mit der grössten Leichtigkeit in Schwefelsäure und in Dextrin (oder Krümelzucker?).

Das *Barytsalz* bildet eine gummiähnliche Masse, welche begierig Kohlensäure aus der Luft anzieht.

Das *Kalksalz* ist ebenfalls eine gummiartige, zerfliessliche Masse.

Das *Bleisalz* zeigt dieselben Eigenschaften.

Um dieses Salz darzustellen, reibt man Baumwolle mit concentrirter Schwefelsäure zusammen, bis das Product syrupartig geworden ist; sodann wird sie mit Wasser gemischt und mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt und die Lösung im leeren Raume bei einer Temperatur verdunstet, welche 100° noch nicht erreicht, weil sich sonst das Product verändern würde. Man erhält auf diese Weise eine weisse, zerreibliche, leicht zerfliessliche Masse, welche an der Luft zu einer gummiähnlichen Substanz zerläuft. Diese in Wasser so leicht lösliche Verbindung ist in Alkohol fast unlöslich; im leeren Raume bildet sie zuweilen federbartähnliche Gebilde; diese Krystalle verschwinden jedoch durch vollständiges Austrocknen des Productes nach einiger Zeit.

Bei der Destillation giebt dieses Bleisalz, so wie alle übrigen Salze Kohlenoxyd nebst einer flüchtigen, zu Thränen reizenden Flüssigkeit.

β) Säure des Stärkmehls. Ihre Salze haben dieselben Eigenschaften wie die der vermittelst der Cellulose dargestellten Säure.

Bei der Analyse des *Kalksalzes* von drei verschiedenen Darstellungsarten wurden folgende Resultate erhalten:

	Kalinowsky.			*Theorie.*
	a.	b.	c.	
Kohlenstoff	34,36	34,94	33,78	33,6
Wasserstoff	5,65	5,70	5,68	5,0
Schwefelsäure (SO_3)	16,83	16,40	13,00	17,4
Kalk	5,70	5,20	4,75	6,1.

Zur Darstellung des Kalksalzes *a* rieb Kalinowsky Kartoffelstärkmehl mit der doppelten Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure zusammen und erhielt so ein halbflüssiges Liquidum, welches mit Wasser verdünnt und *sogleich* mit kohlensaurem Kalk gesättigt wurde. Die filtrirte Flüssigkeit ward Tags darauf im Wasserbade abgedampft. Dadurch schied sich der schwefelsaure Kalk aus, ohne dass die Flüssigkeit sauer wurde; es liess sich jedoch die Flüssigkeit nicht ohne Zersetzung zur Trockne verdunsten; der stärkmehlschwefelsaure Kalk wurde mit Alkohol gefällt und der Niederschlag in den leeren Raum gebracht. Er liess sich nicht bei 100° trocknen, denn bei dieser Temperatur blähte er sich auf, ohne sich jedoch zu zersetzen.

Zur Darstellung des Salzes *b* wurde Stärkmehl 24 Stunden lang mit Schwefelsäure in Berührung gelassen und sodann gesättigt. Die Flüssigkeit wurde im Wasserbade verdunstet und sodann mit Alkohol behandelt; eben so wie bei der vorhergehenden Darstellung fällte der Alkohol das Kalksalz und nahm eine nicht unbedeutende Menge Krümelzucker auf; das so erhaltene Salz war etwas gelblich.

Endlich zur Darstellung des Salzes *c* wurde Stärkmehl sieben Tage lang mit Schwefelsäure in Berührung gelassen; das Product war noch dunkler als das vorhergehende.

Obgleich die Resultate der vorstehenden Analysen nicht die wünschenswerthe Uebereinstimmung zeigen, bemerkt man doch, dass sie sich den Zahlen nähern, welche folgende Formel verlangt:

$$C_{24}\,H_{23}\,Ca\,O_{24},\ 2\,SO_3.$$

Es ist zu berücksichtigen, dass der physische Zustand des Sal-

zes nicht die vollständige Entfernung des Krümelzuckers gestattet, was nothwendigerweise die Menge des Kohlenstoffs und Wasserstoffs vergrössern, und zugleich die der Schwefelsäure und des Kalkes vermindern muss.

Die Versuche von Fehling zeigen, dass die Zusammensetzung der Stärkeschwefelsäure je nach der Dauer der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Stärke variirt. Wenn man in der Wärme verdünnte Schwefelsäure auf Stärkmehl einwirken lässt, so erzeugen sich Dextrin und Krümelzucker schnell und in grosser Menge. Um die Bildung dieser Substanzen zu vermeiden, mischte Fehling die Stärke mit concentrirter Schwefelsäure, liess die Mischung einige Zeit lang stehen und goss hierauf das Gemisch in Wasser; die Flüssigkeit wurde sodann mit kohlensaurem Blei oder Baryt gesättigt, bei 25° in einem Luftstrome verdunstet, im leeren Raume und zuletzt bei 100° getrocknet. Obgleich die von Fehling analysirten Producte keine chemische Zusammensetzung zeigen, deuten die Resultate dennoch an, dass in allen Salzen dasselbe Verhältniss zwischen dem Kalk und der Schwefelsäure wie in den von Kalinowsky analysirten Salzen obwaltet.

Ein *Barytsalz*, aus 1 Th. Stärke, die mit 2 Th. concentrirter Schwefelsäure 36 Stunden lang in Berührung geblieben war, dargestellt, enthielt genau $C_{24} H_{23} Ba O_{24}$, $2 S O_3$; es zeigte demnach die Zusammensetzung des von Kalinowsky analysirten Kalksalzes. Bei anderen Präparaten aber erhielt Fehling ganz verschiedene Mengen organischer Substanz.

Die grosse Unbeständigkeit der stärkeschwefelsauren Salze erklärt diese Abweichungen.

Es sei ferner angeführt, dass ein von Blondeau dargestelltes *Bleisalz* auch $C_{24} H_{23} Pb O_{24}$, $2 S O_3 + 2 Aq.$ enthielt, wie aus der Vergleichung nachstehender Zahlen hervorgeht:

	Blondeau.	*Theorie.*
Kohlenstoff	24,98	25,0
Wasserstoff	4,48	4,4
Bleioxyd	19,62	19,8
Schwefelsäure ($S O_3$)	14,11	14,2

γ) Die *Säure des Krümelzuckers.* Man erhält die Krümelzuckerschwefelsäure oder Sulfoglucinsäure, indem man ihr Bleisalz mit Schwefelwasserstoff behandelt.

So dargestellt, röthet ihre Lösung Lakmus, fällt nicht Barytsalze, und schmeckt zugleich süss und sauer, ungefähr wie Limonade. Fast alle ihre Salze sind in Wasser löslich.

Im freien Zustande ist diese Säure sehr unbeständig; schon durch die Wärme des Wasserbades wird ihre Lösung in Krümelzucker und Schwefelsäure zerlegt. Sie zersetzt sich selbst im leeren Raume bei gewöhnlicher Temperatur schon.

Um das *Bleisalz* dieser Säure darzustellen, schmilzt Péligot Krümelzucker im Wasserbade und mengt die geschmolzene Substanz mit $1^1/_2$ Th. concentrirter Schwefelsäure. Da die Temperatur sich ausserordentlich steigert, so darf man nur allmälig und in kleinen Portionen mischen und muss sorgfältig abkühlen. Man verdünnt das Product mit Wasser und sättigt mit kohlensaurem Baryt; zu dem Filtrat setzt man basisch essigsaures Bleioxyd, welches einen weissen Niederschlag bewirkt.

Bei 170° getrocknet, enthält dieser Niederschlag:

	Péligot.		Theorie.
Kohlenstoff	17,9	18,2	17,7
Wasserstoff	2,4	2,6	2,4
Bleioxyd	55,3	53,2	55,1
Schwefelsäure	4,9	4,1	4,8.

Diese Zusammensetzung nähert sich sehr der Formel $C_{24} H_{20} Pb_4 O_{24}, SO_3 = C_{24} H_{20} O_{20}, 4 PbO, SO_3$.

Andere Zuckerarten.

§988. **Nichtkrystallisirbarer Zucker**, Fruchtzucker, intervertirter Zucker, Chulariose, $C_{12} H_{12} O_{12}$ (bei 100°). Diese Zuckerart findet sich in Lösung in vielen sauren Pflanzensäften, besonders in gewissen Früchten, wie in den Weintrauben, Johannisbeeren, Kirschen, Zwetschen etc.; sie kommt ferner vor in dem aufsteigenden Safte der Birke und in dem absteigenden Safte des Ahorns. Sie entsteht auf künstlichem Wege bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure auf Rohrzucker; die organischen Säuren bewirken dieselbe Umwandelung, obwohl weit langsamer. Kommt der Rohrzucker mit einem Ferment zusammen, so geht er ebenfalls in Krümelzucker über, ehe er sich in Alkohol und Kohlensäure verwandelt.

Um den nichtkrystallisirbaren Zucker aus den sauren Früchten zu gewinnen, sättigt man den Saft zuerst mit Kreide, filtrirt und kocht die Flüssigkeit mit Eiweiss, welches bei seiner Coagulation die in Lösung befindlichen schleimigen Substanzen aufnimmt. Die filtrirte Flüssigkeit wird sodann im Wasserbade verdunstet.

Im Wasserbade getrocknet, erscheint der nichtkrystallisirbare Zucker als glasige, gummiähnliche Masse. Er ist leicht zerfliesslich, leicht löslich in Wasser und wässrigem Alkohol, unlöslich aber in absolutem Alkohol und Aether.

Seine Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab.

Mit Hefe zusammengebracht, gährt er leicht und verwandelt sich direct in Alkohol und Kohlensäure.

Gegen Kupferoxydsalze verhält er sich wie Krümelzucker.

Wenn man eine syrupdicke Lösung des nichtkrystallisirbaren Zuckers stehen lässt, so setzen sich nach und nach kleine Krystallkörner von Krümelzucker ab; dieses Product zeigt, nachdem es bei 100° getrocknet worden ist, dieselbe Zusammensetzung, wie der nichtkrystallisirbare Zucker bei derselben Temperatur; er lenkt aber den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab.

Man nimmt allgemein an, dass der nichtkrystallisirbare Zucker in allen sauren Früchten der nämliche sei; diese Identität ist jedoch noch keineswegs durch entscheidende Versuche dargethan, und es wäre möglich, dass verschiedene isomere Varietäten existirten.

§ 988 a. Eucalyptuszucker [1]). Mehrere Species *Eucalyptus*, namentlich *E. mannifera* in Van-Diemens-Land geben eine Art von Zucker in Tropfen oder runden, undurchsichtigen Thränen. Es wird diese Substanz in beträchtlichen Mengen gewonnen, und es ist noch zweifelhaft, ob sie eine natürliche Ausschwitzung aus den Bäumen, aus denen sie fällt, oder wie verschiedene Arten von Honigthau, eine Folge von Insectenstichen ist. Johnston hat daraus einen krystallisirbaren Stoff dargestellt, welcher dieselbe Zusammensetzung hat, wie der Krümelzucker $C_{12} H_{12} O_{12} + 2$ Aq. $= C_{12} H_{14} O_{14}$ oder $C_{24} H_{28} O_{28}$.

Die mannaähnliche Substanz ist weich, etwas gelblich, undurchsichtig, steht an Süssigkeit dem Rohrzucker oder der gewöhnlichen

---

1) Johnston, Philos. Magaz. Juli 1843 p. 14; Journ. f. prakt. Chem. XXIX. p. 485.

Manna nach und bildet kleine, runde, wenig zusammenhängende Massen. Durch Aether wird daraus nur eine geringe Menge Wachs ausgezogen. Alkohol lässt nur eine geringe Menge von Gummi zurück, während sie in Wasser ohne merklichen Rückstand gelöst wird.

Die wässrige Lösung krystallisirt nach dem Abdampfen in kleinen, strahligen Prismen und Nadeln, welche rundliche Massen von krystallinischer Structur bilden. Aus ihrer Lösung in siedendem Alkohol scheidet sie sich beim Erkalten zum grössten Theil in weissen, aber kleinen Krystallen aus.

Die Substanz schmilzt beim schnellen Erhitzen bei 93—100° und verliert dabei 11,23 Proc. Wasser. Wird anfangs aber allmälig erhitzt und die Temperatur 2 oder 3 Stunden lang auf 82° erhalten, so entweichen 15,88 Proc., ohne dass der Zucker schmilzt. Dieser Wasserverlust kann nicht überschritten werden, selbst wenn man den Körper darauf bis auf 150° erhitzt.

Johnston nimmt für den getrockneten Körper die Formel $C_{24} H_{22} O_{22}$ (?) an; er zieht in diesem Zustande Feuchtigkeit aus der Luft an und krystallisirt nach und nach wieder.

Der Eucalyptuszucker giebt mit Aetzbaryt einen bräunlichen, mit ammoniakalischem basisch-essigsaurem Bleioxyd einen weissen Niederschlag.

(Th. Anderson [1]) hat auch eine Mannasorte untersucht, welche im Innern des glücklichen Australiens nordwestlich von Melbourne zu gewissen Jahreszeiten die Blätter von *Eucalyptus dumosa* bedeckt und von den Eingebornen als *Lerp* bezeichnet wird. Sie sieht wie Schneeflocken aus, fühlt sich wie Wolle an und besitzt einen süssen Geschmack. Es sollen ganze Strecken mit diesem Lerp wie mit Schnee bedeckt erscheinen; dasselbe soll ferner sehr nahrhaft sein und den Eingebornen als Nahrungsmittel dienen. Diese Mannasorte besteht aus kleinen, konischen, äusserlich mit Haaren bedeckten Kelchen. Anderson fand bei der Analyse derselben:

---

1) Anderson (1849), Journ. für prakt. Chem. XLVII. p. 449; Pharm. Centralbl. 1849 p. 728; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1849 p. 484.

Nichtkrystallisirbarer Zucker	49,06
Gummi	5,77
Stärkmehl	4,29
Inulin	13,80
Cellulose	12,04
Wasser	15,01
	100,00
Asche	1,13.

Es scheint, dass diese Manna von keinem Insect erzeugt werde.)

§ 989. Milchzucker [1]), Lactin, Lactose, $C_{12}H_{12}O_{12} = C_{12}H_{10}O_{10} + 2$ Aq.

Diese Verbindung, welche Bartholdi schon im Jahre 1619 erwähnt, ist bis jetzt nur in der Milch der Säugethiere gefunden worden; es ist jedoch wahrscheinlich, dass man sie in gewissen Fällen mit dem Krümelzucker verwechselt hat, dessen Existenz in dem Blute, in der Leber, in den Vogeleiern [2]) u. s. w. durch Reactionen nachgewiesen worden ist, welche beiden Zuckerarten gemeinschaftlich sind. Der Milchzucker ist übrigens fähig, unter gewissen Bedingungen in Krümelzucker überzugehen.

Der Milchzucker wird im Grossen in der Schweiz, in Tyrol und im südlichen Bayern (im Landgericht Sonthofen [3]), aus der von der Butter und dem Caseïn befreiten Milch, den sogenannten süssen

---

1) Bouillon-Lagrange und Vogel, Journ. de Phys., de Chim., d'Histoire natur. etc. LXXII. p. 208; Berzelius, Ann. de Chim. XCV. p. 62; Bensch, Ann. der Chemie u. Pharm. LXI. p. 221; Vohl, ibid. LXX. p. 360; Winckler, Repert. der Pharm. XLII. p. 46.

2) Winckler giebt an, dass er aus einem sehr dünnflüssigen Eiweiss Milchzucker erhalten habe.

Der von Braconnot in den Eicheln gefundene Zucker ist nicht Milchzucker, sondern Quercit (§ 1006).

Die Versuche von Dumas (Compt. rend. XXI. p. 707) scheinen anzudeuten, dass die Milch fleischfressender Thiere bei ausschliesslicher Fleischnahrung keinen Milchzucker enthalte, während derselbe bei vegetabilischer Nahrung sich stets darin finde. Nach Bensch hingegen ist der Milchzucker stets in der Milch enthalten; er meint, dass er sich von Dumas wohl deshalb nicht auffinden liess, weil er mit saurem phosphorsaurem Kalk längere Zeit bei höherer Temperatur in Berührung in Krümelzucker übergeht, und dann syrupartig bei den extractiven Stoffen bleibt.

3) Ueber die Gewinnung des Milchzuckers in Bayern siehe Ziegenen, Königl. bayr. Kunst- und Gewerbeblatt 1854 p. 107.

Molken dargestellt. Man dampft diese Molken bis zur Syrupsconsistenz ab und lässt den Rückstand längere Zeit stehen, wobei der Milchzucker allmälig in harten, halbdurchsichtigen Krystallkrusten anschiesst, die man durch Umkrystallisiren, Wiederauflösen in Wasser und Behandeln mit Thierkohle reinigt.

Im Kleinen stellt man den Milchzucker dar, indem man Kuhmilch mit ungefähr $^1/_8$ gebranntem und gepulvertem Gyps bis zum Sieden erhitzt, zur Trockne verdampft, und sodann den Rückstand mit Aether, welcher das Fett auszieht und darauf mit siedendem Alkohol erschöpft, in welchem sich der Milchzucker löst und beim Verdunsten der Lösung daraus krystallisirt erhalten wird [1].

Der Milchzucker setzt sich aus der wässrigen Lösung in durchsichtigen, farblosen, vierseitigen Prismen ab, welche in vierseitige Pyramiden endigen. Er ist hart und kracht zwischen den Zähnen. Die Krystalle verlieren bei 100° kein Wasser, bei 120° entwickeln sich aber 12 Proc. (ungefähr 2 HO). Der geschmolzene Milchzucker ist farblos, durchsichtig und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Bei stärkerem Erhitzen wird er gelb und verwandelt sich zuletzt bei 150° in eine braune, extractartige Masse.

Er braucht zu seiner Auflösung 5—6 Th. kaltes und $2^1/_2$ Th. siedendes Wasser.

Die Lösung besitzt einen schwachen, süssen Geschmack. Er ist unlöslich in kaltem Alkohol und Aether. Er löst sich leichter in sauren und alkalischen Lösungen als in reinem Wasser.

Seine wässrige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab; 201,9 Th. Milchzucker bewirken dieselbe Drehung als 164,7 Th. Rohrzucker (Poggiale).

Verdünnte Säuren, sowohl die Mineralsäuren als auch die stärkeren organischen Säuren, verwandeln den Milchzucker in Krümelzucker; diese Umwandelung geht langsam in der Kälte, schnell in der Wärme vor sich. Concentrirte Säuren, namentlich Salzsäure und Schwefelsäure zersetzen den Milchzucker, auf dieselbe Weise wie den Krümelzucker, in braune und schwarze Substanzen.

Salzsaures Gas wird in grosser Menge vom Milchzucker absorbirt; es bildet sich eine graue Masse, aus welcher durch Zusatz von Schwefelsäure die Salzsäure unter Aufbrausen entwickelt wird.

---

1) v. Gorup, Anleit. zur zoochem. Analyse, 2. Aufl. 1854. p. 101.

Salpetersäure greift den Milchzucker bei gelinder Wärme an und verwandelt ihn in Schleimsäure (§ 681); zugleich bildet sich auch eine gewisse Menge Oxalsäure. Ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure löst den Milchzucker auf, ohne ihn zu oxydiren; auf Zusatz von Wasser scheidet sich aus der Lösung eine Nitrosubstanz ab, die man aus siedendem Alkohol umkrystallisiren kann; dieses Product explodirt bei einer Temperatur, die über 100° liegt (Vohl).

Die Basen verbinden sich mit dem Milchzucker (§ 990). Wenn man Milchzucker bei Abschluss der Luft mit einem Alkali erhitzt, so färbt er sich sogleich gelb; beim Abdampfen der Flüssigkeit erhält man einen braunen bittern Rückstand, der sich in Alkohol nicht löst; es bilden sich dabei dieselben Verbindungen (Glucinsäure und Melassinsäure), zu welchen der Krümelzucker Veranlassung giebt.

Wenn man Kali zu der Lösung eines Gemenges von schwefelsaurem Kupferoxyd und Milchzucker setzt, so bildet sich anfänglich ein hellblauer Niederschlag, der sich auf Zusatz von grösseren Mengen Kali mit dunkelblauer Farbe auflöst. Diese Lösung setzt schon in der Kälte, und schneller noch in der Wärme Kupferoxydul ab; die Natur der Oxydationsproducte, welche die Bildung dieses Niederschlages begleiten, ist nicht bekannt, diese Producte haben aber nothwendig eine constante Zusammensetzung, da dieselbe Quantität Milchzucker auch stets die nämliche Quantität Kupfersalz reducirt.

Andere leicht reducirbare Salze, wie die Silber- und Quecksilbersalze werden bei Gegenwart von Kali durch Milchzucker ebenfalls reducirt.

Die Fermente verwandeln gleichfalls den Milchzucker. Eine ähnliche Umwandelung findet statt in der Milch beim Sauerwerden: das Caseïn verändert sich bei Luftzutritt, wirkt als Ferment und führt den Milchzucker in Milchsäure (§ 452) über; letztere coagulirt darauf die Milch und fällt den Rest des Caseïns. Frischer Kälberlaab bewirkt ebenfalls Gerinnung der Milch. Gewisse faulende thierische Substanzen, wie z. B. faulende Käse, führen unter noch nicht genau bestimmten Bedingungen den Milchzucker in Krümelzucker über; der Krümelzucker verwandelt sich sodann in Alkohol und Kohlensäure [1]). Auf diese Umwandelung gründet sich die Dar-

1) Hess, Poggend. Ann. XLI. p. 194.

stellung des Kumys, eines berauschenden Getränkes, welches die Kirgisen, Baschkiren und Kalmücken durch Gährung der Stutenmilch bereiten.

§ 990. Die Verbindungen des Milchzuckers mit den Basen sind nur wenig bekannt.

Das *Ammoniak* wird vom Milchzucker in grosser Menge absorbirt; es nimmt ungefähr 12,5 Proc. auf, das beim Verweilen des Productes an der Luft wieder entweicht.

Concentrirte *Kalilauge* löst Milchzucker auf und bildet eine dicke Flüssigkeit, aus welcher Alkohol weisse Flocken fällt, die sich leicht in Wasser lösen und stark alkalisch reagiren. Diese Flocken werden leicht gelb; mit Alkohol gewaschen, enthalten sie 12,4 Proc. Kali (1 At. Kali auf 2 At. Milchzucker); die Säuren, selbst Kohlensäure, scheiden daraus von Neuem den nicht veränderten Milchzucker aus.

Natron verhält sich gegen Milchzucker genau wie Kali; die Verbindung enthält 8,3 Proc. Natron.

Kalk bildet eine ähnliche Verbindung. Kalkmilch löst den Milchzucker leicht auf; die Flüssigkeit trübt sich auf Zusatz von Alkohol und man erhält, wenn man concentrirte Lösungen anwendet, einen weissen Niederschlag, der ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet 11,2—15,7 Kalk enthält.

Baryt erzeugt eine ähnliche Verbindung, welche 40,1 Proc. Baryt enthält.

Wenn man *Bleioxyd* mit Milchzucker gelind erhitzt, so wird Wasser frei. Digerirt man eine wässrige Milchzuckerlösung mit Bleioxyd bei einer Temperatur unter 50°, so löst sich ein Theil des Oxydes auf, während eine unlösliche Verbindung suspendirt bleibt; im trocknen Zustande enthält dieselbe 63,5 Proc. Bleioxyd. Beim Abdampfen im leeren Raume hinterlässt der aufgelöste Theil eine gummiartige, in Wasser leicht lösliche Masse, welche 18,1 Proc. Bleioxyd enthält; Ammoniak fällt aus der Lösung eine unlösliche Verbindung.

§ 991. Die Bestimmung des Milchzuckers, der in einer Flüssigkeit enthalten ist, wie z. B. in der Milch, kann durch dasselbe Verfahren wie die Bestimmung des Krümelzuckers, nämlich

vermittelst eines Kupfersalzes ausgeführt werden [1]). Die Probeflüssigkeit wird auf folgende Weise dargestellt: Eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd wird mit einer Lösung von zweifach weinsaurem Kali gemischt und der entstandene Niederschlag in kaustischem Kali aufgelöst. Man bestimmt hierauf sorgfältig die Stärke der Probeflüssigkeit, indem man die Zuckermenge ermittelt, durch welche ein bekanntes Volumen der Flüssigkeit entfärbt wird. Man wendet hierzu Milchzucker und nicht Rohrzucker an. Wendet man folgende Mischung an, so entsprechen 20 Kubikcentimeter derselben 0,200 Molken:

Krystallisirtes schwefelsaures Kupferoxyd	10	Gramm,
Krystallisirtes zweifach weinsaures Kali	10	,,
Aetzkali	30	,,
Destillirtes Wasser	200	,,

Die filtrirte Flüssigkeit ist klar und intensiv blau.

Um den Milchzucker zu bestimmen, ist es durchaus nöthig, das Fett, sowie das Caseïn abzuscheiden. Zu diesem Zwecke bringt man 50—60 Gr. Milch in einen Kolben, fügt einige Tropfen Essigsäure hinzu und erhöht die Temperatur auf 40 — 50°. Die Flüssigkeit wird sodann filtrirt; 1000 Gr. Milch geben 923 Gr. Molken; von diesen geben 1000 Gr. ungefähr 57 Gr. Zucker.

Mit einer Pipette hebt man 20 Kubikcent. der Probeflüssigkeit ab, bringt diese in einen kleinen Kolben und erhitzt bis zum Sieden; sodann fügt man aus einer Bürette, deren Eintheilung in Fünftel Kubikcent. ausgeführt ist, die Molken tropfenweise hinzu und erhitzt, indem man den Kolben umschwenkt, nach jedem Zusatze die Flüssigkeit. Man führt so lange mit dem tropfenweisen Zusatze fort, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Anfangs bildet sich ein gelber Niederschlag von Kupferoxydulhydrat, der bald roth wird und sich auf dem Boden des Kolbens absetzt.

Man liest nun an der Bürette die verbrauchte Menge der Molken ab, und berechnet die darin enthaltene Zuckermenge.

---

1) Brendecke, Archiv d. Pharm. (2) XXIX. p. 88; Poggiale, Compt. rend. XXVIII. p. 505; Journ. für praktische Chemie XLVII. p. 134; Pharm. Centralblatt 1849 p. 453; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1849 p. 605.

Auch vermittelst des optischen Saccharimeters lässt sich der Milchzucker bestimmen [1]).

§ 992. Sorbin, $C_{12}H_{12}O_{12}$. Diese Substanz [2]) ist in den Beeren von *Sorbus aucuparia* gefunden worden. Der Saft dieser Beeren wurde 13—14 Monate lang der Luft ausgesetzt, stehen gelassen; es hatten sich in demselben wiederholt Absätze und Vegetationen gebildet und die Flüssigkeit hatte sich dann von selbst wieder geklärt. Bei gelinder Wärme bis zur Syrupsconsistenz abgedampft, scheiden sich aus der Flüssigkeit dunkelbraune Krystalle von Sorbin ab, die sich durch wiederholtes Behandeln mit Kohle farblos erhalten liessen. Allmälige Concentration der Mutterlaugen lieferte neue Mengen Sorbin, dessen Reinigung eben so leicht wie die der ersten Krystalle war.

Das Sorbin ist farblos, von entschieden zuckerhaltigem Geschmack, den man nicht von dem des Rohrzuckers unterscheiden kann. Die Krystalle sind vollkommen durchsichtig, hart und zwischen den Zähnen wie Kandiszucker krachend. Ihre Dichte = 1,654 bei 15°. Das Sorbin krystallisirt rhombisch in sogenannten Rectanguläroktaëdern $\breve{P}\infty . \bar{P}\infty$ mit $0P$; über $0P$ ist $\breve{P}\infty : \bar{P}\infty = 38^\circ 49'$, $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty = 37^\circ 7'$; die Flächen zwischen $0P$ und $\bar{P}\infty$ sind abgedampft durch $m\bar{P}\infty$ ($m\breve{P}\infty : \bar{P}\infty = 164^\circ 20'$). Verhältniss der Axen in dem Oktaëder P a : b : c (Hauptaxe) = 0,336 : 0,352 : 1; in dem Oktaëder $m\bar{P}$ = 0,450 : 0,352 : 1 [3]).

Das Wasser löst fast das Doppelte seines Gewichtes an Sorbin. Siedender Alkohol löst hingegen nur eine sehr geringe Menge. Eine concentrirte Lösung des Sorbins gleicht dem gewöhnlichen Zuckersyrup. Das in Wasser gelöste und mit Hefe versetzte Sorbin zeigt keine Spur von Gährung. Durch verdünnte Schwefelsäure wird es nicht verändert und nicht gährungsfähig. Die Unveränderlichkeit

---

1) Poggiale, Compt. rend. XXVIII. p. 584; Journ. für prakt. Chem. XLVII. p. 349.

2) Pelouze (1852), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXV. p. 222; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIII. p. 47; Journ. f. prakt. Chem. LVI. p. 21; Pharm. Centralbl. 1852 p. 257; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1852 p. 654.

3) Berthelot, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXV. p. 232.

des Sorbins durch verdünnte Schwefelsäure wird durch die Unveränderlichkeit des Drehungsvermögens bestätigt. In wässriger Lösung dreht das Sorbin die Polarisationsebene des Lichtes nach links; für den rothen Strahl bestimmte Berthelot bei 5° (α) = — 35° 97. Concentrirte Schwefelsäure greift das Sorbin rasch an und färbt es röthlichgelb; bei Anwendung gelinder Wärme verändert sie es in eine schwarze, kohlige Masse. Salpetersäure zersetzt es in der Wärme unter Bildung von Oxalsäure.

Eine Auflösung von Sorbin färbt sich mit Alkalien erhitzt, gelb und entwickelt einen Geruch nach Caramel. Wasser, welches $^1/_{2000}$ Sorbin enthält, wird mit Kali erhitzt noch sehr deutlich gelb. Das Sorbin löst Kalk in reichlicher Menge auf. Die filtrirte Flüssigkeit färbt sich beim Erhitzen gelb, scheidet einen flockigen Niederschlag ab und entwickelt dabei einen deutlichen Caramelgeruch. Baryt verhält sich gegen Sorbin ebenso wie der Kalk.

Selbst Bleioxyd löst sich in der Wärme in Sorbin und bildet eine gelbe Lösung, die nach gebranntem Zucker riecht.

Das Sorbin trübt basisch essigsaures Bleioxyd nicht, bei Gegenwart von Ammoniak bildet sich aber ein Niederschlag. Bei der Analyse gab derselbe Zahlen, welche zwischen 73,63 und 75,39 Proc. für das Bleioxyd variiren (vielleicht $C_{12}H_9O_9$, 4 Pb O).

Das Sorbin löst Kupferoxydhydrat auf. Die sehr intensiv blaue Lösung scheidet allmälig rothes Kupferoxydul ab. Weinsaures Kupferoxyd-Kali wird durch Sorbin, sowohl in der Kälte als in der Wärme reducirt.

Es verhält sich auf Platinblech erhitzt oder auf glühende Kohlen geworfen, wie gewöhnlicher Zucker, mit welchem es verwechselt werden könnte, denn es schmilzt wie dieser, wird gelb, verbreitet einen starken Geruch nach Caramel und hinterlässt eine voluminöse Kohle.

Wenn das Sorbin vorsichtig erhitzt wird, so entwickelt es schwach saure Wasserdämpfe und verwandelt sich in eine dunkelrothe Substanz, in *Sorbinsäure* (§ 993).

Das Sorbin vereinigt sich mit Kochsalz zu Krystallen, die unter dem Mikroskop kubisch erscheinen.

§ 993. Die Sorbinsäure ist eine dunkelrothe Substanz, welche als Rückstand bleibt, wenn man Sorbin einige Zeit einer Temperatur von 150 — 180° aussetzt. Dieser Rückstand wird in

Kali oder Ammoniak gelöst, die Auflösung filtrirt und mit überschüssiger verdünnter Salzsäure übersättigt. Es fallen dadurch reichliche intensivrothe Flocken, welche mit destillirtem Wasser so lange gewaschen werden, bis es kein Chlorkalium oder Chlorammonium mehr enthält. Der Niederschlag wird bei 120 — 150° in einem Luftbade getrocknet.

Die Sorbinsäure ist amorph und so dunkelroth, dass sie schwarz erscheint, unlöslich in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren, reichlich löslich in Kali, Natron und Ammoniak, mit welchen sie sepiaschwarze Auflösungen bildet. Eine Spur von Sorbinsäure genügt, um ein alkalisches Wasser deutlich gelb zu färben.

Eine Analyse der Sorbinsäure hat folgende Resultate gegeben:

Kohlenstoff	57,96
Wasserstoff	5,51
Sauerstoff	36,53
	100,00.

(Pelouze giebt der Sorbinsäure die Formel $C_{32} H_{18} O_{15}$.)

Die *sorbinsauren Alkalien* geben voluminöse, gelbrothe Niederschläge mit den löslichen Kalk-, Baryt-, Thonerde-, Eisen-, Zinn-, Gold- und Platinsalzen.

Schwefelsaures Kupferoxyd erzeugt darin einen grüngelben Niederschlag, welcher in einem Ueberschusse des Ammoniaks mit intensiv grüner Farbe löslich ist.

Die Kobalt- und Nickelsalze verhalten sich gegen das sorbinsaure Ammoniak verschieden. Die ersteren bilden darin einen ockerbraunen Niederschlag, welcher sich in überschüssigem Ammoniak auflöst, während die Nickelsalze darin einen röthlichbraunen Niederschlag erzeugen, welcher in Ammoniak leicht und vollständig mit einer rothen Farbe löslich ist, welche der des sorbinsauren Ammoniaks gleicht.

Das sorbinsaure Bleioxyd enthält 51,35 Proc. Bleioxyd.

§ 994. Inosit [1], $C_{12} H_{12} O_{12} + 4$ Aq. Diese Substanz ist von Scherer in den Mutterlaugen bei der Behandlung des Muskelfleisches behufs der Darstellung des Kreatins (§ 302) entdeckt wor-

1) Scherer, Ann. der Chemie u. Pharm. LXXIII. p. 322; LXXXI. p. 375; Journ. für prakt. Chem. L. p. 32; LIV. p. 405; Pharm. Centralbl. 1850 p. 422; 1852 p. 192; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1850 p. 537; 1851 p. 552.

den. Um sie darzustellen, wird der Baryt aus den Mutterlaugen durch verdünnte Schwefelsäure entfernt, und die flüchtigen Säuren durch Destillation gewonnen; die letzten Reste dieser Säuren und die freie Milchsäure zieht man durch Behandeln mit Aether aus dem Rückstande aus. Setzt man zu der rückständigen Flüssigkeit so viel starken Weingeist, dass sie trübe wird, und setzt man dann später immer noch neue Mengen Alkohol hinzu, so scheiden sich zuerst Krystalle von schwefelsaurem Kali und nachher noch gypsähnliche Krystalle von Inosit ab.

Man kann die Inositkrystalle, nachdem man sie durch Fliesspapier von der Mutterlauge getrennt hat, ziemlich leicht durch Auslesen von denen des schwefelsauren Kalis trennen. Ebenso gelingt dies durch Behandeln mit wenig warmem Wasser, das den Inosit leichter auflöst als das Kalisalz.

Aus dieser Auflösung erhält man den Inosit rein und in schönen Krystallen.

Der Inosit erscheint meist in blumenkohlartig gruppirten, zuweilen aber auch einzeln anschiessenden und dann 3—4 Linien langen Krystallen, welche dem monoklinoëdrischen Systeme anzugehören scheinen [1]).

Diese neue Zuckerart schmeckt deutlich und sogleich süss, ist in starkem Weingeist schwer löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. Aus der siedenden weingeistigen Lösung krystallisirt der Inosit beim Erkalten fast vollständig in kleinen, glänzenden, cholesterinähnlichen Blättchen.

In trockner Zimmerluft werden die Krystalle nach kurzer Zeit matt, undurchsichtig und durch Verlust von Krystallwasser weiss. Im Vacuum über Schwefelsäure, sowie im Wasserbade bei 100° beläuft sich der Wasserverlust auf 16,6 — 17 Proc. = 4 At. Man kann die Krystalle nach dem Trocknen im Wasserbade bis 110°, 120° und bis 210° erhitzen, ohne dass sie dabei noch an Gewicht verlieren oder sich überhaupt verändern. Erst bei einer 210° übersteigenden Temperatur fangen sie an zu schmelzen und zerfliessen zu einer klaren Flüssigkeit. Lässt man die geschmolzene Masse rasch erkalten, so krystallisirt sie in spiessigen Krystallen; beim langsamen Erkalten wird sie zu einer hornartigen, amorphen Masse.

1) Funke's Atl. d. physiolog. Chemie, Taf. VI. Fig. 6.

Die Analyse des getrockneten Körpers gab die Zusammensetzung des trocknen Krümelzuckers:

	Scherer.		Theorie.
Kohlenstoff	40,25	40,00	40,00
Wasserstoff	6,67	6,72	6,66
Sauerstoff	53,08	53,28	53,34
	100,00	100,00	100,00.

Bei der trocknen Destillation bläht sich der Inosit auf, entwickelt entzündliche Gase und hinterlässt Kohle.

Einige unvollständige Versuche scheinen anzudeuten, dass der Inosit der geistigen Gährung nicht fähig ist, dass er aber mit Fermenten zusammengebracht, Milchsäure und Buttersäure bildet.

Der Inosit verändert sich nicht, wenn man ihn mit Salzsäure oder mit verdünnter Schwefelsäure zur Trockne abdampft. Concentrirte Schwefelsäure färbt ihn in der Wärme des Wasserbades braun.

Eine charakteristische Reaction für den Inosit ist folgende: Wenn man Inositlösung oder eine inosithaltige Flüssigkeit mit Salpetersäure auf Platinblech fast bis zur Trockne abdampft, den Rückstand mit Ammoniak und etwas Chlorcalcium übergiesst und dann vorsichtig zur Trockne verdunstet, so entsteht eine lebhaft rosenrothe Färbung. Ein halbes Milligramm lässt sich auf diese Weise erkennen.

Verdunstet man Inosit mit Salpetersäure langsam z. B. im Wasserbade, löst den Rückstand in Wasser und lässt diese Lösung in einem verschlossenen Gläschen einige Zeit stehen, so schimmelt dieselbe, wird bräunlich und giebt hierauf beim Eindampfen, Zusatz von Ammoniak und Chlorcalcium die rosenrothe Färbung nicht mehr, sondern eine intensiv violettbraune.

Unter den Producten der Einwirkung der Salpetersäure auf Inosit findet sich Oxalsäure nicht.

Verdünntes Kali und Barytwasser verändern beim Sieden den Inosit nicht. Concentrirtes siedendes Kali färbt ihn nicht, wie es mit dem Krümelzucker der Fall ist.

Schwefelsaures Kupferoxyd und Kali bewirken in der Inositlösung einen bläulichgrünen Niederschlag, welcher sich schnell in überschüssigem Kali auflöst. Es bildet sich kein Kupferoxydul, weder in der Kälte, noch in der Wärme.

Glucinsäure.

Syn.: Kalizuckersäure.

Zusammensetzung: $C_{12} H_9 O_9$ oder vielmehr $C_{24} H_{18} O_{18}$ (?).

§ 995. Um diese Säure darzustellen, wird eine Auflösung von Krümelzucker mit Kalk oder Baryt gesättigt, die Flüssigkeit filtrirt und 3—4 Wochen lang in einem offenen Gefässe stehen gelassen, bis die alkalische Reaction verschwunden ist. Der mit noch unzersetztem Krümelzucker verbundene Baryt oder Kalk wird durch hineingeleitetes Kohlensäuregas abgeschieden und die filtrirte Flüssigkeit mit basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt. Der entstandene weisse Niederschlag von basisch glucinsaurem Bleioxyd wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die filtrirte Flüssigkeit im Vacuum verdunstet (Péligot) [1]).

Die Glucinsäure lässt sich ferner erhalten, wenn man Krümelzucker mit krystallisirtem Barythydrat vermischt und das Gemisch auf 100° erwärmt, wobei es in wenigen Augenblicken unter Aufblähen und Wärmeentwickelung in glucinsauren Baryt übergeht (Persoz).

Sie wird endlich nach Mulder dargestellt, indem man Rohrzucker mit 3 Th. Wasser und $^1/_{10}$ bis $^1/_5$ Schwefelsäure in einem Kolben bei möglichster Vermeidung des Luftzutritts kocht und das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit wieder ersetzt. Das Sieden wird so lange fortgesetzt, bis sich keine braunen Humussubstanzen mehr abscheiden, dann wird filtrirt und die Flüssigkeit zur Entfernung der Schwefelsäure heiss mit Kreide gesättigt. Dadurch bildet sich glucinsaurer Kalk, sowie das Kalksalz einer anderen braunen Säure (*Apoglucinsäure*, § 997), welche nebst etwas Gyps aufgelöst bleiben. Die filtrirte Flüssigkeit wird zur Syrupsdicke abgedampft und der Rückstand wieder in wenigem Wasser gelöst, wobei der Gyps grösstentheils zurückbleibt. Die Lösung wird dann wieder abgedampft und der syrupartige Rückstand mit dem mehrfachen Volumen Alkohol vermischt, in welchem sich der glucinsaure Kalk nebst etwa vorhan-

---

1) Péligot (1838), Ann. de Chim. et de Phys. LXVII. p. 154; Liebig's Ann XXX. p. 69; Journ. für prakt. Chem. XIII. p. 378; Mulder, Ann. der Chem. und Pharm. XXXVI. p. 243.

denem Zucker auflösen, während das Kalksalz der Apoglucinsäure als bräunlicher flockiger Niederschlag abgeschieden wird. Die filtrirte noch braungefärbte Lösung wird durch Thierkohle entfernt, dann der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, und daraus durch Zusatz von basisch essigsaurem Bleioxyd glucinsaures Bleioxyd abgeschieden, aus welchem dann die Säure dargestellt wird.

Die Glucinsäure ist eine farblose, nichtkrystallisirbare, der Gerbsäure ähnliche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Säure. Sie zieht keine Feuchtigkeit aus der Luft an (Mulder; im trocknen Zustande zieht sie Feuchtigkeit aus der Luft an, Péligot). Sie besitzt einen entschieden sauren Geschmack. Sie zersetzt sich über 100°, wobei sie Wasser abgiebt und stark braun wird.

Bei Zutritt der Luft erhitzt, färbt sich die wässrige Lösung braun; dasselbe geschieht, wenn man diese Lösung mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure erhitzt. Wenn man Glucinsäure mit den nämlichen Säuren, aber im concentrirten Zustande behandelt, so bildet sich eine schwarze, in Wasser unlösliche Humussubstanz.

Die wässrige Lösung zersetzt kohlensauren Kalk nur zum Theil unter Bildung von saurem glucinsaurem Kalk.

Die *glucinsauren Salze*, sowohl die neutralen, als auch die sauren sind in Wasser löslich.

Der *neutrale glucinsaure Kalk* erscheint frisch bereitet als etwas gelbliche Gallerte, welche aus der Luft Kohlensäure anzieht. Bei 100° verändert sie sich nicht an der Luft. Beim Glühen riecht sie nach verbranntem Papier. Das bei 100° getrocknete Salz scheint $C_{24} H_{15} Ca_3 O_{18} + Aq.$ zu enthalten; in der That gab es bei der Analyse:

	Mulder.	*Theorie.*
Kohlenstoff	38,42	38,81
Wasserstoff	4,46	4,03
Kalk	23,22	22,58.

Dieses Salz ist leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. Kohlensäure zersetzt die wässrige Lösung in sauren glucinsauren Kalk und in kohlensauren Kalk.

Der *saure glucinsaure Kalk* krystallisirt in Nadeln, die in Alkohol leicht löslich sind.

Das *basisch glucinsaure Bleioxyd* ist ein in Wasser unlöslicher

Niederschlag. Er scheint $C_{24} H_{15} Pb_3 O_{18}$, $3 PbO + Aq.$ zu enthalten, wie man aus folgenden Analysen ersehen kann:

	Péligot.		Theorie.
Kohlenstoff	14,8	14,2	15,0
Wasserstoff	1,9	,,	1,7
Bleioxyd	69,3	70,5	70,0.

§ 996. Caramel[1]), Caramelsäure, $C_{12} H_9 O_9$ oder vielmehr $C_{24} H_{18} O_{18}$.

Der Caramel ist das Product der Einwirkung der Wärme auf Krümelzucker und Rohrzucker. Er scheint mit der Glucinsäure isomer zu sein. Um Caramel darzustellen, erhält man Zucker in einem Bade auf einer Temperatur von 210 bis 220°, wobei sorgfältig ein Ueberschreiten dieser Temperatur verhütet werden muss; der Zucker bräunt sich und wird immer dunkler, ohne dass sich Gas entwickelt; die entweichenden Wasserdämpfe enthalten nur Spuren von Essigsäure und einer öligen Substanz. Nachdem das Aufblähen aufgehört hat, findet man in der Retorte ein schwarzes Product, das sich vollständig in Wasser auflöst. Um es rein zu haben, löst man es in einer kleinen Menge Wasser und fällt die Flüssigkeit mittelst Alkohol. Der Caramel ist weniger vortheilhaft zur Darstellung des Krümelzuckers.

Im reinen Zustande ist der Zucker geschmacklos; seine wässrige Lösung besitzt eine schöne Sepiafarbe und hat einen faden Geschmack wie arabisches Gummi. Mit Bierhefe zusammengebracht, zeigt die Lösung kein Zeichen von Gährung.

Wenn man Caramel einer höheren Temperatur aussetzt, so bildet sich ein schwarzes, in Wasser unlösliches Product[2]), in welchem der Wasserstoff immer noch in dem Verhältniss wie im Wasser enthalten ist (nach Völckel $C_{24} H_{13} O_{13}$, *Caramelan*). Bei der trocknen Destillation endlich giebt er dieselben Producte wie der Zucker.

Der Caramel verhält sich als schwache Säure; er fällt ammoniakalisches essigsaures Bleioxyd und Barytwasser.

---

1) Péligot (1838) a. a. O.

2) Reichenbach, Ann. der Chem. und Pharm. XLIX. p. 1; Völckel, ibid. LXXXV. p. 74; Pharm. Centralbl. 1853 p. 427; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1853 p. 552.

Der *Barytniederschlag* ist braun, voluminös, unlöslich in heissem Wasser; bei der Analyse gab er 20—21 Proc. Baryt = $C_{24}H_{17}BaO_{18}$.

§ 997. Wenn man Caramel der trocknen Destillation unterwirft, so bilden sich dieselben Producte wie bei der trocknen Destillation des Zuckers. Der theerartige Theil enthält eine bittere Substanz, welche Assamar (von *assare*, braten, rösten, und *amarus*, bitter, also Röstbitter oder Bratenbitter) genannt worden ist. Diesem Stoff verdankt auch die Brotrinde ihre Bitterkeit [1]). Er ist in grösserer Menge in dem gerösteten Kaffee enthalten, sowie in den bitter schmeckenden angebrannten Speisen.

Man erhält das Assamar aus der wässrigen Flüssigkeit des Zuckertheers, wenn man dieselbe genau mit kohlensaurem Natron neutralisirt, und die stark gefärbte Flüssigkeit bei gelinder Wärme, am besten im Wasserbade, abdampft. Den stark gefärbten, syrupartigen Rückstand kocht man nun mit absolutem Alkohol aus, und vermischt den erhaltenen alkoholischen Auszug mit dem mehrfachen Volumen Aether, und zwar so lange, als noch eine Trübung erfolgt. Durch den Aether wird das aufgelöste essigsaure Natron, sowie eine kleine Menge der noch aufgelösten rothbraunen Substanz abgeschieden. Die gelbbraune alkoholische und ätherische Lösung wird hierauf im Wasserbade abdestillirt, und der zurückbleibende braune Syrup mit wasserfreiem Aether behandelt. Derselbe löst sich bis auf einen kleinen Rückstand mit gelber Farbe in dem Aether auf. Die ätherische Lösung wird alsdann im Wasserbade abdestillirt, der zurückbleibende Syrup in wenig Wasser aufgelöst, von einer kleinen Menge einer weichen, gelbbraunen Substanz abfiltrirt, und die gelbe wässrige Lösung unter der Luftpumpe über Schwefelsäure verdunstet.

Das Assamar bleibt als gelbrother, dickflüssiger, aber durchsichtiger und hygroskopischer Syrup [2]) zurück, der selbst nach mehrwöchentlichem Verweilen unter der Luftpumpe nicht fest wird. Es

---

1) Reichenbach, Ann. der Chem. und Pharm. XLIX. p. 1; Völckel, ibid. LXXXV. p. 74; Pharm. Centralbl. 1853 p. 427; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1852 p. 652.

2) Reichenbach beschreibt das Assamar als eine feste Substanz; nach Völckel ist es in dieser Form schon verändert.

lässt sich durch Kohle nicht entfärben, welche übrigens das Assamar vollständig aufnimmt. In der Wärme wird es etwas dünnflüssiger; es beginnt jedoch bei einigen Graden über 120° sich zu zersetzen, wobei es sich dunkler färbt; in diesem Zustande löst es sich nicht mehr vollständig in Wasser.

Es ist möglich, dass die lösliche braune Säure (die ***Apoglucinsäure***), welche Mulder [1]) bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Zucker erhielt, identisch mit dem Assamar sei.

Die Zusammensetzung des Assamars wird wie die des Caramels repräsentirt durch Kohle plus die Elemente des Wassers; die Formel $C_{24} H_{13} O_{13}$ nähert sich den durch den Versuch gefundenen Zahlen:

	Völckel.			*Mulder* (Apoglucinsäure).	*Theorie.*
Kohlenstoff	54,8	54,7	54,6	54,1	55,1
Wasserstoff	5,4	5,4	5,3	5,4	5,0
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	39,9
					100,0.

Die wässrige Lösung des Assamars ist neutral; sie reducirt unter Zusatz von Ammoniak bei dem Erwärmen salpetersaures Silberoxyd. Mit zweifach chromsaurem Kali färbt sie sich beim Kochen braun. Mit essigsaurem Bleioxyd giebt das Assamar keinen Niederschlag, auf Zusatz von Ammoniak erfolgt ein gelblich weisser Niederschlag, der in einer grossen Menge Wasser löslich ist.

Beim Sieden mit verdünnter Salzsäure giebt das Assamar eine braune Humussubstanz; zugleich bildet sich eine kleine Menge Ameisensäure und ein flüchtiges riechendes Oel.

Kali färbt das Assamar dunkelbraunroth; Säuren scheiden aus der Lösung einen braunen Humuskörper ab. welcher $C_{12} H_5 O_5$ oder $C_{24} H_{10} O_{10}$ zu enthalten scheint. Wenn man die Kalilösung kocht, so bemerkt man wie oben eine kleine Menge Ameisensäure und eines flüchtigen Oeles, das nach Rum riecht.

§ 998. Humussubstanzen. Mit den Namen *Humus-* oder *Ulminsubstanzen*, *Ulmin*, *Geïn*, *Ulminsäure*, *Humussäure*

---

[1]) Mulder, Ann. der Chem. und Pharm. XXXVI. p. 260; dieser Chemiker giebt der Apoglucinsäure die Formel $C_{18} H_{11} O_{10}$.

und *Geïnsäure* bezeichnet man im Allgemeinen braune oder schwarze Substanzen, welche in der Dammerde, im Torf, in faulem Holz, in dem Dünger und der Jauche u. s. w. vorkommen und durch die Fäulniss thierischer und vegetabilischer Theile bei Zutritt von Luft und Feuchtigkeit entstanden sind. Aehnliche Substanzen entstehen auf künstlichem Wege bei der Einwirkung von Säuren und Alkalien auf Cellulose, Stärkmehl, Rohr- und Krümelzucker, Fibrin, Albumin etc., aber die Zusammensetzung dieser Ulminsubstanzen scheint je nach den Umständen, unter denen sie sich bilden und der Natur der Körper, aus denen sie dargestellt worden sind, zu variiren. Wenn man wässrige oder weingeistige Auszüge gewisser Pflanzentheile abdampft, so erhält man oft nichtkrystallinische Absätze, die mehr oder weniger braun oder schwarz gefärbt sind (*Apothema*) und den vorstehenden Producten sehr ähnlich sind.

α) *Humussubstanzen, entstanden durch Einwirkung verdünnter Säuren auf organische Stoffe.* Cellulose, Zucker, Gummi und Stärkmehl geben bei fortgesetztem Sieden mit verdünnten Mineralsäuren braune oder schwarze Producte; es ist sehr wahrscheinlich, dass, ehe sich Humussubstanzen bilden, alle die genannten Körper zuerst unter dem Einflusse von Säuren in Krümelzucker und nichtkrystallisirbaren Zucker übergehen.

Es sind besonders die aus dem Zucker entstehenden Humussubstanzen untersucht worden [1]).

Wenn man Zucker mit verdünnter Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure (z. B. 1 Th. Schwefelsäure mit 30 Th. Wasser verdünnt) kocht, so erhält man einen aus braunen oder schwarzen Blättchen bestehenden Absatz; wenn die Operation bei Zutritt der Luft vor sich geht, so bildet sich zugleich Ameisensäure. Die stärkeren organischen Säuren bewirken dieselbe Umwandelung des Zuckers. Zur Bildung der Ulminsäure ist der Zutritt der Luft nicht nothwendig; man hat die Bildung dieser Säure in einer Stickstoffatmosphäre beobachtet, vorausgesetzt, dass die Temperatur der siedenden Flüssigkeit hoch genug war.

Man sammelt den Absatz auf einem Filter, wäscht ihn mit Was-

---

1) P. Boullay, Ann. de Chim. et de Phys. XLIII. p. 273; Poggend. Ann. XX. p. 63; Malaguti, Ann. de Chim. et de Phys. LIX. p. 407; Stein, Ann. der Chem. und Pharm. XXX. p. 84; Mulder, ibid. XXXVI. p. 245.

ser und löst ihn in Ammoniak auf; hierbei bleibt zuweilen eine gewisse Menge einer unlöslichen schwarzen Substanz (Ulmin) zurück, in welche die Ulminsäure sich durch fortgesetztes Sieden mit Wasser verwandelt. Diese in Alkalien unlösliche Substanz hat dieselbe Zusammensetzung wie der aus Ammoniak durch eine Säure gefällte lösliche Theil. Es bildet sich davon um so weniger, je niedriger die Temperatur der siedenden Flüssigkeit war.

Vermittelst einer Säure aus der alkalischen Lösung gefällt, erscheint die Ulminsäure in braunen oder schwarzen, gewöhnlich gallertartigen Flocken, die sich in einer Flüssigkeit, welche freie Säure oder schwefelsaures Kali enthält, nicht lösen, wohl aber löslich in reinem Wasser sind. Durch starkes Trocknen verliert sie zum Theil ihre Löslichkeit in Alkalien; dieser Uebergang in den unlöslichen Zustand findet noch schneller statt, wenn man Ulminsäure mit concentrirter Salzsäure digerirt; auf der anderen Seite wird sie durch Alkalien von Neuem löslich, wenigstens zum Theil.

Die Resultate der Verbrennung der aus Zucker erhaltenen Humussubstanz sind folgende[1]).

	Boullay.	*Malaguti.*	*Stein.*		*Mulder.*				
					a.	b.	c.	d.	e.
Kohlenstoff	46,7	47,4	64,2	64,8	65,3	64,7	65,6	64,0	64,7
Wasserstoff	4,8	4,7	4,6	4,8	4,3	4,5	4,5	4,4	4,3
Sauerstoff	48,5	47,9	31,2	30,4	30,4	30,8	29,9	31,6	31,0
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0.

Die Analysen von Mulder und Stein weichen bezüglich des Kohlenstoffs beträchtlich von den Analysen von Boullay und Malaguti ab; es ist wahrscheinlich, dass letztere bei wenig hoher Temperatur getrocknete Substanzen verbrannten, oder dass die Analysen zu wenig Kohlenstoff in Folge unvollkommener Verbrennung gaben. Stein nimmt die Formel $C_{24} H_9 O_9$ an, die sich von der Formel des Zuckers durch die Elemente des Wassers unterscheidet. Mulder macht einen Unterschied zwischen braunen Producten (Humin, Humin-

1) Die Analysen sind noch nach dem alten Atomgewicht des Kohlenstoffs berechnet. *a*) Gemenge von braunem Ulmin und Ulminsäure, bei 165° getrocknet; *b*) dito von einer anderen Darstellung; *c*) braunes, in Ammoniak lösliches Ulmin bei 140° getrocknet; *d*) bei 140° getrocknete schwarze Ulminsäure; *e*) in Kali unlösliches schwarzes Ulmin, bei 140° getrocknet.

säure) und schwarzen Producten (Ulmin, Ulminsäure), für welche er verschiedene Formeln annimmt, die nicht zulässig erscheinen [1]). Die Formeln Stein's haben um so mehr für sich, als die Ulminsubstanzen sich durch alleinige Einwirkung der Wärme, ohne Mitwirkung der Luft bilden; man kann deshalb annehmen, dass diese Substanzen eben so wie der Caramel die Elemente des Zuckers minus die Elemente des Wassers enthalten.

Die Humussubstanzen bilden sich nicht direct durch Umwandelung des Zuckers; Mulder beobachtete in der That, dass die von dem braunen oder schwarzen Absatz abfiltrirte gefärbte Flüssigkeit, in Lösung nichtkrystallisirbaren Zucker, Glucinsäure und eine braungefärbte Säure (die Apoglucinsäure, § 997) enthält; es ist also der nichtkrystallisirbare Zucker, welcher zuerst in Glucinsäure, und die letztere, die durch weitere Umwandelung in braune oder schwarze Producte übergeht, die sich von der Glucinsäure nur durch die Elemente des Wassers unterscheiden.

Da ähnliche Producte auch durch alleinige Einwirkung der Wärme auf Zucker entstehen (§ 996), so ist es wahrscheinlich, dass die Humussubstanzen eben so wie der Zucker und die Cellulose Kohlehydrate seien; die Körper, welche man mit den Namen *Caramel*, *Assamar*, *Caramelan*, *Apoglucinsäure* bezeichnet hat, wären demzufolge nur Modificationen der Ulminsäure, d. h. mehr oder minder entwässerte Cellulose, die sich mehr oder weniger dem Kohlenstoff nähert:

Cellulose	$C_{24} H_{20} O_{20}$,
Caramel	$C_{24} H_{18} O_{18}$,
Assamar, Apoglucinsäure	$C_{24} H_{13} O_{13}$,
Braunes Product, durch Einwirkung der Säuren auf Assamar entstanden	$C_{24} H_{10} O_{10}$,
Ulminsäure, braune und schwarze, durch Einwirkung der Säuren auf Zucker gebildet	$C_{24} H_9 O_9$.

Vorstehende Formeln sind nur angeführt worden, um die Zusammensetzungsverhältnisse, welche zwischen gewissen Humus-

1) Ulmin $C_{40} H_{16} O_{14}$,
Ulminsäure $C_{40} H_{14} O_{12}$,
Humin $C_{40} H_{15} O_{15}$,
Huminsäure $C_{40} H_{12} O_{12}$.

substanzen und der Cellulose stattzufinden scheinen, hervortreten zu lassen.

Die Lösung der Ulminsäure (aus Zucker dargestellt) in den Alkalien fällt mehrere Metalllösungen.

Das *ulminsaure Kupferoxyd* ist ein schwarzbrauner Niederschlag, den man durch Mischen des Kalisalzes mit schwefelsaurem Kupferoxyd erhält; er enthält 10,9—10,8 Proc. Kupferoxyd (Malaguti; 10,2 Proc. Mulder).

Das *ulminsaure Silberoxyd* ist ein kastanienbrauner Niederschlag, welcher 24,5—24,14 Proc. Silber enthält. Beim Austrocknen theilt er sich in kleine, eckige, kupferglänzende Stückchen.

Nach Mulder erhält man die nämlichen Ulminsubstanzen wie mit dem Zucker, wenn man Eiweiss mit Salzsäure kocht.

β) Humussubstanzen, gebildet durch Behandlung organischer Stoffe mit Alkalien. Beim Sieden von Zucker, Gummi oder Stärke mit ätzenden Alkalien bilden sich braune oder schwarze Substanzen, welche den mit Säuren sich bildenden ähnlich sind.

Wenn man Krümelzucker bei 100° schmilzt und eine heissgesättigte Barytlösung hinzusetzt, so findet heftige Reaction statt; die Temperatur der Masse steigert sich zuweilen so, dass ein Theil derselben umhergeschleudert wird. Kali, Natron und Kalk verhalten sich eben so. Es bildet sich anfänglich Glucinsäure (§ 995); wenn das Gemisch aber einige Zeit lang bei höherer Temperatur erhalten wird, so färbt es sich in Folge der Bildung einer schwarzen Säure, welche den Namen *Melasinsäure* [1]) erhalten hat, immer dunkler. Der Rückstand der Reaction giebt in Wasser gelöst und aus dieser Lösung durch Säure gefällt, die Melasinsäure als schwarze, in Wasser unlösliche, aber in Alkohol lösliche Flocken.

Dieses Product gab bei der Analyse:

	Péligot.		*Theorie.*
Kohlenstoff	61,9	61,0	61,9
Wasserstoff	5,3	5,4	4,3
Sauerstoff	32,8	33,6	33,8
	100,0	100,0	100,0.

Die Formel $C_{24} H_{10} O_{10}$ stimmt hinsichtlich des Kohlenstoffs mit

1) Péligot, Ann. de Chim. et de Phys. LXVII. p. 157.

den Resultaten der Analyse; der gefundene Wasserstoff ist aber zu hoch.

Mehrere organische Substanzen besitzen eben so wie der Krümelzucker die Eigenschaft, in Berührung mit freiem Alkali sich in braune oder schwarze Substanzen zu verwandeln, bei deren Bildung gewöhnlich der Sauerstoff der Luft mitwirkend ist. Solche Substanzen sind die Gallussäure [1]), die Gerbsäure, die Catechusäure, die Oxyphensäure, die Cetrarsäure etc. Die Zusammensetzung der hierbei sich bildenden Humuskörper ist nicht genau bekannt.

Braconnot [2]) hat zuerst beobachtet, dass man die Ulminsäure durch Einwirkenlassen von schmelzendem Kalihydrat auf Holzfaser darstellen kann.

Nach Péligot, der einige auf diesen Gegenstand bezügliche Versuche anstellte, ist die Mitwirkung der Luft zur Bildung der künstlichen Ulminsäure nicht nothwendig: bringt man z. B. Kali und feuchtes Holz mit einigen Kilogrammen Quecksilber zur Ausgleichung der Temperatur zusammen, und erhitzt bis zum Sieden des Quecksilbers, so entwickelt sich bald Wasserdampf und sodann Wasserstoffgas, und es bildet sich Ulminsäure. Die so dargestellte Ulminsäure ist übrigens kein constantes Product: wenn man wenig erwärmt, ist das Product gelb oder braun; wenn man die Temperatur steigert, ist es schwarz.

Die Ulminsäure ist ferner nicht das einzige Product der Reaction, denn man bemerkt zugleich die Bildung von öligen Substanzen, Holzgeist u. s. w.; der Rückstand enthält kohlensaures, ameisensaures und oxalsaures Kali.

Péligot erhielt bei der Analyse der Ulminsäure aus der Holzfaser folgende Resultate:

	Rehgelbe Ulminsäure.		*Schwarze Ulminsäure.*		
Kohlenstoff	65,8	67,6	72,3	71,5	72,1
Wasserstoff	6,3	6,2	6,2	6,1	5,8
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,

1) Hierauf beruht die von Liebig (vergl. Bd. I. p. 102) vorgeschlagene Methode zur Bestimmung des Sauerstoffs; siehe auch Wagner, Journ. für prakt. Chem. LII. p. 460.

2) Braconnot, Ann. de Chim. LXI. p. 287; LXXX. p. 289; Ann. de Chim. et de Phys. XII. p. 289; XXXI. p. 40; Péligot, ibid. LXXXIII. p. 208.

Ohne uns weiter bei diesen Resultaten aufzuhalten, für welche die Formel zu berechnen, eine vergebliche Mühe erscheint, da für die Reinheit der analysirten Producte keine Garantie existirt, wollen wir nur hervorheben, dass die Ulminsäure der Holzfaser weit mehr Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, als andere Experimentatoren in ähnlichen braunen und schwarzen Substanzen gefunden haben, dass ferner die von Péligot für den Wasserstoff und Sauerstoff erhaltenen Zahlen nicht mehr die der Zusammensetzung des Wassers sind.

γ) *Humussubstanzen, gebildet durch Fäulniss und Verwesung organisirter Stoffe* [1]. Blätter, Wurzeln, Holz und im Allgemeinen alle Theile abgestorbener Pflanzen, verlieren unter gewissen, einer solchen Veränderung günstigen Einflüssen, nach und nach ihre Structur und ihren Zusammenhang, und verwandeln sich allmälig in eine gewöhnliche, mehr oder weniger braungefärbte Masse. Animalische Stoffe, denselben Einflüssen ausgesetzt, hinterlassen, nachdem die erste, meist von Entwickelung übelriechender Producte begleitete Periode vorüber ist, eine ähnliche Masse.

Die so entstandene Substanz heisst *Moder*, oder wenn sie in der obersten Erdschicht durch Zerstörung der im Erdboden verbliebenen Pflanzenüberreste und der ihm zugeführten Düngstoffe gebildet ist, *Humus*.

Feuchtigkeit, Zutritt der Luft und eine gewisse Temperatur begünstigen die Humus- und Moderbildung. Die verschiedenen organischen Substanzen erleiden die erwähnte Veränderung ungleich rasch, die in Wasser löslichen Stoffe erleiden sie schneller als die darin unlöslichen, und unter diesen letzteren giebt es Stoffe, die, wie z. B. die Harze und die Fette, der Veränderung sehr lange Zeit widerstehen und oft aus dem Humus durch Alkohol oder Aether unverändert ausgezogen werden können. Der Grad der Zersetzbarkeit ist ferner von der Zusammensetzung abhängig; die stickstoffhaltigen Substanzen unterliegen dieser Veränderung am schnellsten und übertragen dieselbe auch auf die stickstofffreien Körper, so dass deren

1) Th. v. Saussure, Biblioth. univers. de Génève, Decembre 1841 p. 345; Berzelius, Poggend. Annal. XLIII. p. 84; Sprengel, Karsten's Archiv VII. p. 164; VIII. p. 145; Mulder, Ann. der Chem. und Pharm. XXXVI. p. 243; Journ. für prakt. Chem. XXXII. p. 321; Hermann, Journ. für prakt. Chem. XXII. p. 65; XXIII. p. 375; XXV. p. 189; XXXIV. p. 156.

Zersetzung nun weit rascher vor sich geht, als wenn sie für sich den die Zersetzung begünstigenden Umständen ausgesetzt gewesen wären. Aus diesem Grunde fault Holz leichter, wenn es noch seine stickstoffhaltigen Saftbestandtheile enthält, als wenn ihm diese vorher entzogen wurden. Ist die Zersetzung einmal eingetreten, so pflanzt sie sich auf die noch nicht zersetzten Theile fort; ist z. B. ein Stück Holz an einer Stelle in Fäulniss gerathen, so ergreift diese auch leichter als sonst die übrigen noch gesunden Theile, und selbst anderes Holz, das in der Nähe sich befindet, wird davon angesteckt.

Mulder und neuerdings Hermann haben eine grosse Anzahl von braunen und schwarzen Substanzen, die man aus der Dammerde, dem Torfe und anderen vegetabilischen Ueberresten ausziehen kann, analysirt. Die Zusammensetzung und die Eigenschaften dieser Substanzen nähern diese Körper denen, die man durch die Einwirkung von Alkalien und Säuren auf den Zucker erhält, da sie aber keine Garantie für die Reinheit bieten, so möge man es uns erlassen, die wenig übereinstimmenden Formeln anzuführen, welche die Chemiker den von ihnen analysirten Körpern gegeben haben.

Berzelius hat mit den Namen Quellsäure (*Acidum crenicum*) und Quellsatzsäure (*Acidum apocrenicum*) zwei Humussubstanzen bezeichnet, von welchen sich die erste in dem Wasser der Porlaquelle in Ostgothland findet, welches davon so viel enthält, dass es eine gelbliche Farbe besitzt.

Sie kommt ferner vor in dem aus mehreren eisenhaltigen Wässern abgesetzten Ocker und in den natürlichen Ockerarten und in Sumpferzen. Mit Kieselerde verbunden, findet sie sich in den Ueberresten der Panzer von Infusionsthierchen, die den Namen Polirschiefer und Bergmehl erhalten haben. Um diese Säuren darzustellen, verfährt man nach Berzelius [1]) auf folgende Weise: Man kocht den aus Wässern abgeschiedenen Eisenocker eine halbe Stunde lang mit Kali, filtrirt und übersättigt die Flüssigkeit mit Essigsäure; hierauf fügt man eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd hinzu, so lange als sich ein dunkelbrauner Niederschlag bildet. Letzterer enthält die Quellsatzsäure. Man filtrirt, sättigt die Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak, das man etwas im Ueberschusse zusetzt,

1) Berzelius, Lieb. Annal. VI. p. 241.

und setzt von Neuem so lange essigsaures Kupferoxyd hinzu, als sich noch ein grünlichweisser Niederschlag bildet. Man beendigt das Fällen, indem man das Gemenge, welches die Quellsäure enthält, bis auf 80° erhitzt.

Man zersetzt diese Niederschläge durch Zertheilen in Wasser und Zersetzen mit Schwefelwasserstoff.

Man isolirt die Quellsäure, indem man die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit im leeren Raume verdunstet. Das so erhaltene Product enthält noch quellsaure Erden, von welchen man die Säure durch Behandeln mit absolutem Alkohol befreit, in dem sich nun die Säure löst; die weingeistige Lösung wird im Vacuum abgedampft.

Die so erhaltene Quellsäure ist blassgelb, nichtkrystallisirbar, durchscheinend, gesprungen. Die neutralen und die sauren Salze, die sie mit den Alkalien bildet, sind nichtkrystallisirbar, in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich und gleichen ihrem Aussehen nach einem Pflanzenextract.

Die Quellsatzsäure ist braun, in Wasser wenig löslich, leichter löslich in wasserfreiem Alkohol, und von sehr zusammenziehendem Geschmack. Die quellsatzsauren Alkalien ähneln den quellsauren, sie sind aber schwarz.

Die beiden Säuren treiben die Essigsäure beim Abdampfen aus. Die Quellsatzsäure löst sich in den essigsauren Alkalien auf.

Die Eisenoxydulsalze beider Säuren sind in Wasser löslich, ihre Eisenoxydsalze aber nicht.

Nach Berzelius enthalten die Quellsäure und die Quellsatzsäure Stickstoff und geben bei der Destillation Ammoniak. Nach Mulder ist der Stickstoff in diesen Säuren als Ammoniak enthalten und kann durch Essigsäure vollständig ausgezogen werden. Die nicht sehr wahrscheinlichen Formeln, welche Mulder diesen beiden Säuren giebt, sind:

Quellsäure $C_{24} H_{12} O_{16}$,
Quellsatzsäure $C_{48} H_{12} O_{24}$.

d) Wir übergehen mit Stillschweigen diejenigen Producte (*Bichlorhumussäure*, *Sesquichlorhumussäure*, *Nitrohumussäure*), welche Mulder durch die Einwirkung von Chlor und Salpetersäure auf Humussubstanzen erhalten hat, da diese Producte keine genau bestimmten Eigenschaften besitzen.

Mannit.

Syn.: Pilzzucker, Grenadin, Fraxinin.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{14}O_{12}$.

§ 999. Dieser Körper wurde zuerst von Proust [1]) als eigenthümlicher Stoff erkannt und seine Zusammensetzung von Liebig ermittelt. Er findet sich sehr häufig im Pflanzenreiche; man trifft ihn fertig gebildet in der Manna, dem erhärteten Pflanzensafte der Mannaesche (*Fraxinus rotundifolia*, *F. ornus*), in der Eschenrinde [2]), in der Mohrrübe und in dem Selleri [3]), in der Granatwurzel [4]), in der Queckenwurzel [5]), in der weissen Zimmtrinde [6]), in dem Honigthau der Linden etc.

Er findet sich ferner als Bestandtheil der Pilze [7]) im *Cantharellus esculentus*, *Claveria coralloïdes*, *Agaricus piperatus*, in dem Mutterkorn [8]), in den Algen [9]) wie *Laminaria saccharina* (12 Proc.), *L. digitata*, *Halydris siliquosa* (5 – 6 Proc.), *Alaria esculenta*, *Fucus serratus*, *Rodomenia palmata*, *Fucus vesiculosus* (1—2 Proc.), *Fucus nodosus* (sehr wenig) etc.

Der Mannit bildet sich bei der Umwandelung des Rohrzuckers und Krümelzuckers, besonders bei der sogenannten schleimigen

1) Proust, Ann. de Chim. et de Phys. XXXVI. p. 366; Poggend. Ann. XII. p. 263; Liebig, Ann. der Chem. u. Pharm. IX. p. 25.

2) Rochleder und Schwarz, Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVII. p. 198; Stenhouse, ibid. XCI. p. 256.

3) Hübner, Trommsdorff's Journ. IV. p. 1, 308; Payen, Ann. de Chim. et de Phys. LV. p. 219.

4) Boutron-Charlard und Guillemette, Journ. de Pharm. Avril 1835 p. 169.

5) Völker, Ann. der Chemie und Pharm. LIX. p. 380. Stenhouse fand in der Queckenwurzel keinen Mannit, sondern nur nichtkrystallisirbaren Zucker. Es scheint übrigens, als ob der in den Pflanzen sich findende Mannit selbst das Product der Umwandelung eines Zuckers sei, daher ist es leicht möglich, dass man zu einer gewissen Epoche der Vegetation noch keinen Mannit finde.

6) Persoz und Robinet, Journ. de Pharm. VIII. p. 198.

7) Knop und Schnedermann, Ann. der Chemie und Pharm. XLIX. p. 243.

8) Pelouze und Liebig, ibid. XIX. p. 282.

9) Stenhouse, ibid. LI. p. 349.

Gährung: man findet den Mannit in der That in dem durch Gährung veränderten Honig [1]), in dem gegohrenen Rübensafte [2]), Zwiebelsafte [3]) etc. Er entsteht ferner als Nebenproduct bei der Umwandelung der Stärke in Krümelzucker durch Sieden mit verdünnter Schwefelsäure (Frémy).

Man benutzt gewöhnlich die Manna zur Darstellung des Mannits. Man löst Manna (vortheilhaft eine der geringeren Sorten) in ihrem halben Gewicht Regenwasser, klärt mit Eiweiss, colirt siedend heiss durch einen wollenen Spitzbeutel, verwandelt die bei dem Erkalten entstehende krystallinische Masse in einen Brei, lässt abtropfen und presst aus; die ablaufende Flüssigkeit wird eingedampft und eben so behandelt. Die erhaltenen Presskuchen von Mannit reinigt man durch Anrühren mit kaltem Regenwasser zum dicken Brei, Ablaufenlassen der Flüssigkeit und Auspressen, Lösen des rückständigen Mannits in der 6—7fachen Menge heissen Wassers, Behandeln mit Thierkohle und heiss Filtriren, Eindampfen und Krystallisirenlassen des Filtrates [4]).

Es lässt sich auch der Mannit durch Coaguliren des Sellerisaftes in der Siedehitze, Filtriren und Krystallisirenlassen der Flüssigkeit darstellen.

Um den Mannit aus dem gegohrenen Rübensafte zu gewinnen, dampft man denselben zur Syrupsconsistenz ab, fällt den gummiartigen Körper, welchem der Saft seine schleimige Beschaffenheit verdankt, mit Alkohol, und lässt die alkoholische Flüssigkeit krystallisiren. Das Product wird durch Thierkohle entfärbt. Es ist vortheilhaft, vorher durch Gährung alle in dem Safte enthaltenen Zuckerbestandtheile zu zerstören.

Bei der Milchsäuregährung des Zuckers bildet sich ebenfalls Mannit, die man aus den Mutterlaugen des milchsauren Kalkes gewinnt, indem man den Kalk durch Oxalsäure fällt, die Flüssigkeit durch Abdampfen concentrirt und den Rückstand mit Alkohol behan-

1) Guibourt, Ann. de Chim. et de Phys. XVI. p. 371.

2) Braconnot, Ann. de Chim. LXXXV. p. 95; Kircher, Ann. der Chem. und Pharm. XXXI. p. 337.

3) Fourcroy und Vauquelin, Ann. de Chim. LXV. p. 166.

4) Ueber die Darstellung des Mannits siehe auch Ruspini, Ann. der Chem. und Pharm. LXV. p. 203.

delt, wodurch sich der Mannit löst; er lässt sich aus der Lösung durch Aether fällen.

Strecker erhielt den Mannit in grosser Menge dadurch, dass er das von Bensch zur Darstellung der Milchsäure angewendete Gemenge bei niedriger Temperatur gähren liess. Nachdem das Gemenge im Winter in einem Zimmer, welches nur während des Tages geheizt wurde, geblieben war, hatten sich erst nach 2—3 Monaten Rinden von milchsaurem Kalk abgesetzt; die concentrirte Mutterlauge lieferte eine neue Menge, sowie zahlreiche Krystalle von Mannit, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren leicht gereinigt werden konnten.

§ 1000. Der Mannit krystallisirt in farblosen, vierseitigen Prismen, welche gewöhnlich garbenförmig vereinigt sind und bei kleinen Dimensionen Seidenglanz zeigen. Er enthält kein Krystallwasser. Er ist leicht löslich in Wasser und ertheilt der Lösung einen schwach süssen Geschmack. Er löst sich wenig in kaltem Alkohol, leicht aber in der Siedehitze; in Aether ist er nicht löslich. Seine Lösung wird durch Fermente nicht verändert[1]). Sie ist ohne Wirkung auf das polarisirte Licht.

Der Mannit schmilzt bei 166° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer Krystallmasse erstarrt; bei höherer Temperatur wird er unter Verkohlung zersetzt.

Der Mannit löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter Wärmeentwickelung, aber ohne sich dabei zu färben; das mit Wasser verdünnte Product enthält Mannitschwefelsäure (§ 1003). Durch diese Reaction unterscheidet sich der Mannit von dem Rohrzucker, der sich beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure sogleich schwärzt.

Beim Erhitzen von Mannit mit schwefelsaurer Kupferoxydlösung,

---

1) Nach Frémy (Compt. rend. VIII. p. 98; LX. p. 46 und 165) verwandelt sich der Mannit mit thierischen Häuten zusammengebracht in Milchsäure.

Nach Lhermite (Compt. rend. XXXIV. p. 114; Pharm Centralbl. 1852 p. 160) soll der Mannit mit der Zeit röthlich, klebrig und durchsichtig werden, an der Luft zerfliessen und dann wie Zucker der geistigen Gährung fähig sein. So gut der Mannit unter dem oxydirenden Einflusse der Luft zu Zucker werde, so gut könne auch wohl unter desoxydirenden Einflüssen Zucker zu Mannit werden, und hierauf beruhe wohl das Vorkommen des Mannits im Rübensaft.

Dieses Factum wäre neuer und genauer Versuche werth.

verhindert der Mannit vollständig die Fällung des Kupfers durch Kali; die Flüssigkeit färbt sich nur dunkelblau, ohne dass durch Reduction Kupferoxydul sich ausscheidet, wie es bei dem Krümelzucker der Fall ist.

Eben so löst sich auch der Mannit in einer siedenden Kali- oder Natronlösung, während der Krümelzucker durch diese Agentien dunkelbraun gefärbt wird.

Salpetersäure verwandelt den Mannit in Zuckersäure und in Oxalsäure, ohne dass sich zugleich Schleimsäure bildet. Rauchende Salpetersäure oder ein Gemisch von Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure führt den Mannit in Nitromannit (§ 1002) über.

Seine wässrige Lösung löst Bleioxyd zu einer alkalischen Flüssigkeit auf, die durch Ammoniak gefällt wird. Sie reducirt in der Siedehitze salpetersaures Silberoxyd und Goldchlorid.

Mit der achtfachen Gewichtsmenge wasserfreiem Kalk destillirt, entwickelt der Mannit Wasserstoffgas in grosser Menge und giebt ausserdem ein ölartiges Product mit den Eigenschaften des Metacetons (§ 902).

Mit Kalihydrat geschmolzen, entwickelt der Mannit Wasserstoffgas und giebt ein Gemenge von ameisensaurem, essigsaurem und propionsaurem Kali:

$$\underbrace{C_{12}H_{14}O_{12}}_{\text{Mannit.}} = \underbrace{C_2H_2O_4}_{\text{Ameisensäure.}} + \underbrace{C_4H_4O_4}_{\text{Essigsäure.}} + \underbrace{C_6H_6O_4}_{\text{Propionsäure.}}$$

Wenn man Platinmohr mit concentrirter Mannitlösung befeuchtet, so erwärmt sich das Metall und es bilden sich Wasser, Kohlensäure und eine eigenthümliche Säure (Döbereiner).

§ 1001. Das Mannit-Bleioxyd [1]) enthält $C_{12}H_{10}Pb_4O_{12}$. Wenn man eine concentrirte Lösung von Mannit in eine warme ammoniakalische Lösung von essigsaurem Bleioxyd giesst, so dass letztere im Ueberschusse bleibt, so bilden sich beim Erkalten asbestglänzende Schuppen von der angegebenen Zusammensetzung. Denselben Körper erhält man durch Fällen einer mannithaltigen, ammoniakalischen Bleizuckerlösung mittelst Alkohol. Der Niederschlag zersetzt sich beim Waschen unter Bildung überbasischer Salze.

1) Favre, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XI. p. 71.

Nach Riegel [1]) soll eine Verbindung von Mannit mit Kochsalz existiren, die farblose, harte, in Wasser lösliche, in Alkohol fast unlösliche, zugleich süss und salzig schmeckende Krystalle bildet. Knop und Schnedermann suchten vergeblich, diese Verbindung darzustellen.

Eine Verbindung von Mannit mit Ameisensäure [2]), $C_{12}H_{14}O_{12}$, $2\ C_2H_2O_4 + x$ Aq. wird auf folgende Weise erhalten: Man schmilzt krystallisirte Oxalsäure mit Mannit im Luftbade bei 110° zusammen, dessen Temperatur man allmälig auf 95° sinken lässt und dabei einige Stunden erhält; es bleibt eine fast farblose, sehr saure, syrupartige Masse zurück, während Kohlensäure und Ameisensäure entweichen. Der Rückstand wird beim Erkalten fast vollständig fest; er löst sich ziemlich leicht in Alkohol von 90 Proc., aber kurz darauf zerfällt er in Mannit und Ameisensäure. Bei der Behandlung mit Basen tritt diese Zersetzung noch schneller ein. Wenn man die Substanz mit kohlensaurem Kalk, Zink oder Baryt kocht, so erhält man eine Lösung, welche beim Abdampfen ein Gemenge von ameisensaurem Salz und Mannit in dem Verhältnisse von $2\ C_2HMO_4$ zu $C_{12}H_{14}O_{12}$ hinterlässt.

Nitroderivate des Mannits.

§ 1002. Nitromannit [3]), Knallmannit, explosiver Mannit, $C_{12}H_8(NO_4)_6O_{12}$ (Strecker). Man stellt diese Substanz auf folgende Weise dar: 1 Th. feingepulverter Mannit wird mit wenig Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht bis zur vollständigen Lösung angerührt und abwechselnd Schwefelsäure und Salpetersäure zugesetzt, bis 4½ Th. Salpetersäure und 10½ Th. Schwefelsäure ver-

---

1) Riegel, Pharm. Centralbl. 1841 p. 693.

2) Knop, Pharm. Centralbl. 1849 p. 801; Journ. für prakt. Chem. XLVIII. p. 362; Annal. der Chem. und Pharm. LXXIV. p. 347; Liebig und Kopp's Jahresber. 1849 p. 467.

3) Flores Domonte und Menard (1847), Compt. rend. XXIV. p. 89, 390; Pharm. Centralbl. 1847 p. 892; Liebig und Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 1145; Strecker, Ann. der Chem. und Pharm. LXXIII. p. 66; Pharm. Centralbl. 1850 p. 49; Liebig und Kopp's Jahresber. 1849 p. 467; Sobrero, Compt. rend. XXV. p. 121; Gebrüder Knop, Journ. für prakt. Chem. LVI. p. 334; R. Wagner, ibid. LV. p. 73.

braucht sind. Die so erhaltene breiartige Masse lässt man auf einem mit Glasstückchen verstopften Trichter abtropfen, wäscht mit kaltem Wasser, presst aus und krystallisirt aus siedendem Alkohol um; aus dem abgelaufenen Säuregemisch fällt Wasser noch ziemliche Mengen von dem explosiven Producte. Es ist nothwendig, bei dieser Darstellung höchst concentrirte Salpetersäure anzuwenden; bei Anwendung von gewöhnlicher Salpetersäure erhält man keinen Nitromannit.

Der Nitromannit erscheint in Gestalt feiner, verfilzter, farbloser Nadeln von seidenartigem Glanze, die in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol nur wenig, leicht in siedendem löslich sind und von Aether in ziemlicher Menge in der Wärme aufgenommen werden.

Verdünnte Schwefelsäure zersetzt ihn beim Sieden nicht; concentrirte Schwefelsäure löst ihn leicht und ohne Gasentwickelung; setzt man zu der Lösung Kupferfeile, so bemerkt man keine Einwirkung, auf Zusatz von einigen Tropfen Wasser aber findet reichliche Entwickelung von rothen Dämpfen statt, während zugleich die Flüssigkeit sich durch das Kupfer grün färbt.

Verdünntes Kali wirkt auf den Nitromannit nicht ein; concentrirte Kalilauge löst ihn, wobei sie sich rothbraun färbt; weingeistige Kalilösung bewirkt dasselbe schon in der Kälte. Nach Reinsch[1]) soll sich bei dieser Reaction eine eigenthümliche Base bilden, die er *Mannitrin* nennt.

Beim vorsichtigen Erhitzen schmilzt der Nitromannit unter schwacher Entwickelung rother Dämpfe und erstarrt beim Erkalten wieder zu concentrisch gruppirten Krystallen. Bei stärkerem Erhitzen verpufft die geschmolzene Masse unter reichlicher Entwickelung rother Dämpfe, ohne besondere Heftigkeit. Die merkwürdigste Eigenschaft des Nitromannits ist die, durch kräftigen Schlag unter lebhaftem Knalle zu verpuffen, während er ohne Gefahr der Explosion in einem Mörser zerrieben werden kann. Dieser Eigenschaft wegen hat man den Knallmannit zur Füllung der Zündhütchen anstatt des Knallquecksilbers vorgeschlagen. Die gefahrlose und der Gesundheit nicht schädliche Darstellung des Knallmannits, die bei seiner Explosion stattfindende Wärmeentwickelung und der geringere

1) Reinsch, Jahrb. für prakt. Pharm. XVIII. p. 102; Pharm. Centralbl. 1849 p. 506.

Preis desselben im Vergleich mit dem Knallquecksilber geben vor letzterem dem Nitromannit einen bedeutenden Vorzug.

Der Nitromannit erleidet bei längerem Aufbewahren unter Entwickelung rother Dämpfe eine allmälige Zersetzung.

Wenn man Nitromannit mit sehr concentrirtem Ammoniumsulfhydrat behandelt, so entwickelt sich Ammoniak, es setzt sich Schwefel ab und es wird Mannit wieder erzeugt [1]).

Schwefligsaures Ammoniak zersetzt den Nitromannit nach und nach [2]).

Die weingeistige Lösung des Mannits wird durch metallisches Eisen in der Wärme unter Bildung von Eisenoxyd, Ammoniaksalzen und gasförmigen Producten zersetzt.

Schwefelsaure Derivate des Mannits.

§ 1003. Mannitschwefelsäure [3]), $C_{12}H_{14}O_{12}, 6SO_3$. Der Mannit löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung auf; verdünnt man die Flüssigkeit mit Wasser und sättigt mit kohlensaurem Bleioxyd, so erhält man die Lösung eines sehr sauren Bleisalzes, welches sich bei starkem Abdampfen in schwefelsaures Bleioxyd und in Mannit zersetzt. Alle mannitschwefelsauren Salze erleiden übrigens in der Wärme eine ähnliche Zersetzung.

Das *Ammoniaksalz* ähnelt dem Natron- und Kalisalz; es lässt sich nur schwierig im trocknen Zustande erhalten.

Das *Kalisalz*, $C_{12}H_{11}K_3O_{12}, 6SO_3$, durch doppelte Zersetzung aus dem Bleisalz und schwefelsaurem Kali dargestellt, ist ein gummiartiges, sehr zerfliessliches Salz.

Das *Natronsalz*, $C_{12}H_{11}Na_3O_{12}, 6SO_3$ wird auf dieselbe Weise erhalten.

Das *Barytsalz*, $C_{12}H_{11}Ba_3O_{12}, 6SO_3$ vermittelst kohlensauren Baryts dargestellt, wird beim gelinden Abdampfen in Gestalt krystallinischer Körper erhalten; wenn man weiter abdampft, so

1) Dessaignes, Compt. rend. XXXIII. p. 462; Journ. für prakt. Chem. LV. p. 33.

2) Gebr. Knop (1852), Journ. für pr. Chem. LVI. p. 337.

3) Knop und Schnedermann (1844), Ann. der Chem. und Pharm. LI. p. 134; Favre, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XI. p. 77.

erstarrt die Flüssigkeit zu einer gallertartigen Masse, die mit etwas schwefelsaurem Kali gemengt ist; es ist unlöslich in Alkohol und seine Lösung wird durch denselben als krystallinisches Pulver gefällt.

Es gab bei der Analyse:

	Knop und Schnedermann [1]).	*Theorie.*
Kohlenstoff	11,07	11,54
Wasserstoff	2,03	1,76
Schwefel	15,32	15,40
Baryt	36,35	36,59.

Das *Bleisalz*, $C_{12} H_{11} Pb_3 O_{12}$, $6 SO_3$ bildet eine amorphe, zerfliessliche und leicht zersetzbare Masse.

Das *Kupfersalz* und das *Silbersalz* sind noch leichter zersetzbar als das Bleisalz und in Wasser löslich.

Mannitähnliche Körper.

§ 1001. Dulcose [2]) oder Dulcin, $C_{12} H_{14} O_{12}$. Die Mutterpflanze, welche diese Substanz liefert, ist noch unbekannt; das einzige, was man von ihr weiss, ist, dass sie aus Madagaskar stammt. Sie bildet rundliche Brocken, die inwendig krystallinisch und aussen mit erdigen Theilen bedeckt sind.

Die Dulcose wird leicht durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt; beim Erkalten der Flüssigkeit setzt sich die Dulcose krystallisirt ab. Die Mutterlauge liefert beim Abdampfen neue Krystalle; zuletzt bleibt ein fast farbloser, nichtkrystallisirbarer Syrup zurück.

Die reine Dulcose ist farb- und geruchlos, und schmeckt dem Mannit ähnlich schwach süss; sie kracht zwischen den Zähnen.

---

1) Knop und Schnedermann geben dem Mannit die Formel $C_8 H_9 O_8$ und den mannitschwefelsauren Salzen die Formel $C_8 H_7 M_2 O_8$, $4 S O_3$. Diese Formeln erfordern sämmtlich weniger Wasserstoff, als bei den Analysen derselben gefunden worden ist.

2) Laurent, Compt. rend. des trav. de Chim. 1850 p. 364; 1851 p. 29; Journ. für prakt. Chem. XLIX. p. 403; Pharm. Centralbl. 1850 p. 217; Jacquelain, Compt. rend. des trav. de Chim. 1851 p. 21; Liebig u. Kopp's Jahresber. 1850 p. 535.

Ihre wässrige Lösung ist auf das polarisirte Licht ohne Einfluss. Die stark glänzenden Krystalle gehören dem monoklinoëdrischen Systeme an; Combinationen ∞ P. ∞ P ∞. + P. — P. 0 P; ∞ P : ∞ P im klinodiagonalen Hauptschnitte = 112°; ∞ P ∞ : ∞ P = 146°; ∞ P : — P = 149° 30′; 0 P : — P = 140°; ∞ P : + P = 135° 30′; 0 P : + P = 115°.

Die Analysen der Dulcose führen zu der Zusammensetzung des Mannits:

	Laurent.		*Jacquelain.*		*Formel des Mannits.*
Kohlenstoff	39,2	39,2	39,6	39,8	39,55
Wasserstoff	7,7	7,6	7,8	7,8	7,68
Sauerstoff	53,1	53,2	52,6	52,4	52,77
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0.

Die Dulcose schmilzt bei 182° und krystallisirt beim Erkalten wieder. Bis 275° erhitzt, zersetzt sie sich, ohne sich dabei zu färben, unter Bildung von Kohlenoxyd, sowie von Spuren von Aceton und Essigsäure. Bei der Destillation bleibt in der Retorte keine Kohle zurück.

Sie ist sehr wenig löslich in siedendem Alkohol und scheidet sich daraus beim Erkalten in sehr kleinen, glänzenden Krystallen ab. Die wässrige Lösung geht, mit Hefe zusammengebracht, nicht in Gährung über.

Verdünnte warme Kalilösung löst die Dulcosè auf und scheidet sie beim Erkalten krystallinisch wieder ab; mit einer sehr concentrirten siedenden Kalilösung aber bildet sich ein dicker, farbloser Syrup, welcher mit Alkohol keine Fällung giebt. Wenn man zu einer warmen und concentrirten Dulcoselösung Barytwasser setzt, so giebt die bei Abschluss der Luft abgedampfte Flüssigkeit kleine Prismen, welche 29,7 Proc. Baryum enthalten und bei 170° 27,4 Proc. Wasser abgeben; diese Resultate entsprechen der Formel $C_{12}H_{14}O_{12}$, 2 BaO + 14 Aq.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Dulcose sehr langsam auf. Wenn man die Lösung bis zur beginnenden Färbung erhitzt, und die Säure mit Baryt sättigt, so erhält man eine Lösung, welche zur Syrupsconsistenz verdunstet, mit Alkohol wieder aufgenommen, filtrirt und von Neuem zur Trockne verdunstet, eine gummiartige bittere Masse hinterlässt.

Beim Behandeln mit Salpetersäure giebt die Dulcose Schleimsäure.

Durch fortgesetzte Einwirkung des Chlors auf eine Lösung von Dulcose entsteht eine Säure, die mit Baryt ein neutrales nichtkrystallisirbares Salz bildet.

Die wässrige Dulcoselösung bewirkt in Lösungen von neutralem und basisch essigsaurem Bleioxyd, salpetersaurem Silberoxyd und Goldchlorid, selbst in der Siedehitze keine Veränderung.

§ 1005. Phycit [1], Algenzucker, $C_{12}H_{14}O_{12}$ (?). Diese Substanz findet sich in einer Algenart, dem *Protococcus vulgaris* [2]). Man erhält sie, indem man die Pflanze mehrere Stunden lang mit Wasser auskocht, die filtrirte Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz verdunstet und sodann Alkohol von 95 Proc. oder basisch essigsaures Bleioxyd zusetzt, um die gummiartigen Substanzen zu fällen; aus der abfiltrirten Flüssigkeit setzen sich beim langsamen Verdunsten Phycitkrystalle ab.

Der Phycit krystallisirt in Prismen mit rechtwinkliger Basis, die an den Endkanten abgestumpft sind, so dass oft durch die Ausdehnung der modificirten Flächen wirkliche Oktaëder entstehen. Die Krystalle sind leicht isolirt zu erhalten; sie sind vollkommen farblos und durchsichtig. Ihr spec. Gewicht = 1,59. In Wasser, selbst in kaltem ist er leicht löslich, sehr wenig löslich in absolutem Alkohol; aus etwas verdünntem Alkohol krystallisirt er in kleinen rhombischen Oktaëdern. Er schmeckt rein zuckerartig und erfrischend.

Der Phycit schmilzt bei etwa 112° zu einer farblosen Flüssigkeit, ohne Wasser abzugeben. Gegen 160° zeigt er eine Art von

---

1) Lamy (1852), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXV. p. 129; Ann. der Chemie und Pharm. LXXXIV. p. 369; Journ. für prakt. Chem. LVII. p. 21; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1852 p. 676; ibid. 1853 p. 556.

2) Rud. Wagner (Journ. für prakt. Chem. LXI. p. 125) hat die Aehnlichkeit des Phycits mit dem Erythromannit hervorgehoben, und ist der Ansicht, dass beide Körper identisch seien. Nimmt man die von Lamy für den Phycit aufgestellte Formel $C_{12}H_{15}O_{12}$ an, so ist mit Zugrundelegung der dem Erythromannit von Strecker gegebenen Formel $C_8H_{10}O_8$:

$$3\,\frac{C_8H_{10}O_8}{2} = C_{12}H_{15}O_{12}.$$

Aufwallen, wobei sich ein Geruch entwickelt, der sich am besten mit dem von etwas angebranntem Mehl vergleichen lässt; bei höherer Temperatur zersetzt er sich vollständig, aber ohne Aufblähen. Auf glühenden Kohlen verbreitet er den Geruch nach verbranntem Zucker.

Seine Lösung ist ohne Einwirkung auf das polarisirte Licht; sie gährt nicht beim Zusammenbringen mit Hefe.

Die Zusammensetzung des Phycits scheint der des Mannits $C_{12}H_{14}O_{12}$ gleich zu sein; es wurden gefunden:

	Lamy.			Formel des Mannits.
Kohlenstoff	39,14	39,32	38,85	39,55
Wasserstoff	8,51	7,96	8,23	7,68
Sauerstoff	52,35	52,72	52,92	52,77 [1]).

Der Phycit ist ohne Einwirkung auf Pflanzenfarben; er fällt nicht basisch essigsaures Bleioxyd, wohl aber mit Ammoniak versetztes.

Die Basen Kali, Natron, Baryt, Kalk und Ammoniak verändern ihn selbst in der Siedehitze nur schwierig, und bilden keine den Saccharaten ähnliche Veränderungen.

Schwefelsäure löst ihn schon in der Kälte auf und scheint damit eine gepaarte Säure zu bilden. Salpetersäure löst ihn schnell unter Bildung von Oxalsäure.

§ 1096. Quercit, Quercin, Eichelzucker [2]), $C_{12}H_{12}O_{10}$. Wenn man Eicheln zerreibt und den Brei mit Wasser wäscht, so erhält man eine zugleich süsse und adstringirende Flüssigkeit, die sich allmälig beim ruhigen Stehen unter Abscheidung von Stärkmehl klärt; man behandelt die Flüssigkeit in der Wärme mit etwas gelöschtem Kalk, um die Gerbsäure und eine kleine Menge einer stick-

---

1) Die Formel $C_{12}H_{15}O_{12}$ verlangt:
C 39,33,
H 8,25,
O 52,42.

2) Braconnot (1849), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXVII. p. 392; Journ. für prakt. Chem. XLIX. p. 232; Pharm. Centralbl. 1850 p. 92; Liebig u. Kopp's Jahresber. 1849 p. 485; Dessaignes, Compt. rend. XXXIII. p. 308, 462; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXI. p. 103; Journ. für prakt. Chem. LV. p. 30; Pharm. Centralbl. 1851 p. 746; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1851 p. 550.

stoffhaltigen Substanz zu fällen, filtrirt, concentrirt durch Abdampfen und lässt den so erhaltenen Syrup ruhig stehen. Nach einiger Zeit setzen sich körnige Krystalle von Quercit ab, die man mit kaltem Wasser oder schwachem Weingeist wäscht und aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

Es ist bei der Darstellung des Quercits von Vortheil, den durch Kalk von der Gerbsäure befreiten Eichelnauszug mit Hefe gähren zu lassen; man zerstört auf diese Weise allen gährungsfähigen Zucker, welcher die Krystallisation des Quercits erschwert.

Aus der wässrigen Lösung setzt sich der Quercit in kleinen, an der Luft unveränderlichen, harten, zwischen den Zähnen krachenden, erdig zuckerartig schmeckenden Prismen ab. Die Krystalle lösen sich in der 8—10 fachen Menge kalten Wassers, sie lösen sich ebenfalls in schwachem Weingeist und setzen sich daraus beim Erkalten in vollkommen durchsichtigen Prismen ab.

Die Analyse des Quercits führt zu der Formel $C_{12} H_{12} O_{10}$, welche die Elemente des Mannits minus 2 H O enthält:

	Dessaignes.		*Theorie.*
Kohlenstoff	43,60	43,88	43,90
Wasserstoff	7,60	7,47	7,31
Sauerstoff	48,80	48,65	48,79
	100,00	100,00	100,00.

Bis 210° erhitzt, verliert der Quercit nichts von seinem Gewicht; bei 235° schmilzt er und entwickelt einen Dampf, der sich zu einem geringen, krystallinischen Sublimat verdichtet. Bei dieser Temperatur wird eine sehr kleine Menge des Zuckers unter Schwärzung zersetzt. Wird der Rückstand in Wasser aufgelöst, so krystallisirt der Quercit unverändert wieder heraus.

Mit Hefe vermischt, geht der Quercit nicht in die geistige Gährung über; mit Käse und Wasser gemischt und während eines Sommers der Fäulniss überlassen, liefert er keine Milchsäure und bleibt, wie es scheint, vollkommen unverändert.

Mit gewöhnlicher Salpetersäure giebt er unter Anwendung von Wärme nur Oxalsäure, ohne Beimengung von Schleimsäure. Mit concentrirter Schwefelsäure zusammengerieben, löst er sich ohne Färbung auf und bildet eine gepaarte Säure, deren Kalksalz nichtkrystallisirbar ist.

Durch ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Sal-

petersäure verwandelt sich der Quercit in ein Nitroproduct, den Nitroquercit, welches explosiv ist, das Ansehen eines weissen Harzes hat, sich nicht in Wasser löst, wohl aber in heissem Alkohol, und nichtkrystallisirbar ist, wodurch es sich vom Nitromannit unterscheidet. Beim Behandeln dieses Nitroproductes mit Ammoniumsulfhydrat wird daraus wieder Quercit erzeugt[1]).

Die wässrige Lösung des Quercits kann einige Zeit mit Kali erhitzt werden, ohne sich zu färben oder einen Geruch nach Caramel zu entwickeln. Sie löst sehr wenig Kalk, leicht aber Baryt. Die Barytlösung ist gummiartig und nichtkrystallisirbar; im Vacuum getrocknet, enthält sie 29,41 Proc. Baryt; darauf sodann bei 150° getrocknet, verliert sie 5,92 Proc. Wasser. Diese Zahlen entsprechen ziemlich gut der Formel $C_{12} H_{12} O_{10}$, Ba O, 2 Aq.

Eine Lösung von Quercit kann lange mit essigsaurem Kupferoxyd erhitzt werden, ohne dass Reduction des Kupfersalzes erfolgt. Kocht man die Quercitlösung mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Kali, so schlägt sich nach viertelstündigem Kochen eine Spur Kupferoxydul nieder.

Durch basisch essigsaures Bleioxyd wird die Quercitlösung nicht gefällt, durch Zusatz von heissem Ammoniak erhält man einen reichlichen Niederschlag, der nach dem Erkalten nichtkrystallinisch ist.

Pectin, Pectinsäure, Apiin etc.

§ 1007. In gewissen unreifen Früchten wie den Aepfeln und Birnen, in dem Marke gewisser Wurzeln wie den Rüben, Mohrrüben findet sich eine eigenthümliche, in Wasser unlösliche Substanz, *Pectose* genannt, welche unter dem Einflusse von Säuren in eine lösliche Substanz, in *Pectin* übergeht, eine Substanz, die von Braconnot entdeckt worden ist.

Demselben Körper verdanken die reifen Früchte ihre Eigenschaft, zu einer Gallerte zu werden, wenn man den Saft unter gewissen Bedingungen sieden lässt[2]).

1) Dessaignes, Compt. rend. XXXIII. p. 462; Journ. für prakt. Chem. LV. p. 33.

2) Vauquelin, Ann. de Chim. V. p. 100; VI. p. 282; Payen, Journ. de Pharm. X p. 390; Braconnot, Ann. de Chim. et de Phys. XXVIII. p. 173; XXX. p. 96; Guibourt, Journ. de Chim. méd. I. p. 27.

Die Pectose begleitet fast immer die Cellulose in dem Gewebe der Pflanzen; da sie aber in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist, und ferner durch eine grosse Anzahl von Reagentien verändert wird, so konnte sie noch nicht isolirt werden.

Die unreifen Früchte verdanken der Pectose ihre Härte. Es ist wahrscheinlich, dass dieselbe isomer ist mit dem Pectin, und dass sie sich von demselben nur durch die Elemente des Wassers unterscheidet.

Das Pectin findet sich fertig gebildet nur in solchen Früchten, die sich im Zustande vorgeschrittener Reife befinden. Es entsteht, wenn Früchte der Einwirkung gelinder Wärme ausgesetzt werden; seine Bildung beruht alsdann auf der Einwirkung der Citronensäure und Aepfelsäure, die durch ihre Reaction auf die Pectose letztere in Pectin umwandeln. Um sich davon zu überzeugen, genügt es, das Fleisch eines unreifen Apfels auszupressen und den Saft abzuscheiden; die erhaltene Flüssigkeit enthält keine Spur von Pectin, lässt man dieselbe aber einige Minuten lang mit dem Fleische der Frucht sieden, so sieht man bald Pectin sich bilden; die Flüssigkeit wird schleimig, wodurch der Saft von fast allen gekochten Früchten charakterisirt ist.

Das Pectin kann sich ferner bilden durch Sieden des Fleisches der Möhren oder Rüben mit einer schwach angesäuerten Flüssigkeit.

Unter dem Einflusse der Säuren und Alkalien verändert sich das Pectin nach und nach und geht endlich in eine saure Verbindung, in *Metapectinsäure* über. Ehe sich letztere Säure bildet, geht das Pectin in eine Reihe von Verbindungen über, welche Frémy *Parapectin*, *Metapectin*, *Pectosinsäure*, *Pectinsäure* und *Parapectinsäure* nennt.

Zahlreiche Chemiker[1]) haben sich mit den Pectinkörpern beschäftigt, ohne jedoch die Zusammensetzung mit Sicherheit feststel-

---

1) Mulder, Bulletin de Néerlande, 1838 p. 13; Journ. f. prakt. Chem. XIV. p. 270; Regnault, Journ. de Pharm. (2) XXIV. p. 201; Frémy, ibid. (2) XXVI. p. 368; Fromberg, Annal. der Chemie und Pharm. XLVIII. p. 58; Chodnew, ibid. LI. p 360; Poumarède und Figuier, Journ. de Pharm. (3) XII. p. 87; Ann. der Chem. und Pharm. LXIV. p. 387; Journ. für prakt. Chem. XLII. p. 25; Frémy, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXIV. p. 5; Ann. der Chem. und Pharm. LXVII. p. 257, Journ. für prakt. Chem. XLV. p. 385; Pharm. Centralbl. 1849 p. 136; Liebig und Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 796.

len zu können; dies hat seinen Grund in der Nichtkrystallisirbarkeit dieser Körper und in der Schwierigkeit, diese Substanzen vollständig von allen fremden Stoffen, namentlich von allen Mineralkörpern zu befreien. Es scheint mir bei Vergleichung der verschiedenen Analysen sehr wahrscheinlich, dass die Pectinkörper nur isomere Modificationen eines und desselben Principes sind.

§ 1008. Das Pectin erleidet diese Umwandelungen nicht allein auf künstlichem Wege in unseren Laboratorien, sondern auch während der Vegetation. Nach Frémy enthält ein jedes Pflanzengewebe, in dem sich auch Pectose findet, einen Körper von ganz eigenthümlicher Wirkung auf das Pectin, *Pectase* genannt, die sich der sogenannten Diastase des Malzes und der Synaptase der bitteren Mandeln vergleichen lässt. Diese Pectase ist eine nichtkrystallisirbare Substanz, die sich darstellen lässt, indem man den Saft frischer Mohrrüben mittelst Alkohol fällt. Nach dieser Fällung wird die ursprünglich in Wasser lösliche Pectase unlöslich, verliert aber dadurch keineswegs ihre Wirkung auf die Pectinsubstanzen.

Wird Pectase in eine Pectinlösung gebracht, so verwandelt sie in kurzer Zeit das Pectin in einen gallertartigen, in Wasser unlöslichen Körper. Diese Umwandelung geht besonders bei 40° vor sich. Mit Wasser mehrere Tage lang hingestellt, zersetzt sich die Pectase schnell, bedeckt sich mit Schimmel und wirkt dann nicht mehr als Pectinsäureferment. Fortgesetztes Sieden hebt ebenfalls ihre Wirkung auf das Pectin auf.

Das Pectinsäureferment findet sich in dem Pflanzenorganismus in zweierlei Gestalt, nämlich in löslicher und in unlöslicher Form. Wurzeln, wie Möhren und Rüben, enthalten lösliche Pectase, ihr Saft bewirkt in der That die Pectinsäuregährung, während der Saft von Aepfeln und anderen sauren Früchten nicht auf das Pectin einwirkt. Die Pectase findet sich in den letzteren Früchten im unlöslichen Zustande und begleitet den unlöslichen Theil des Fleisches; bringt man Fleisch unreifer Aepfel in eine Pectinsubstanz, so sieht man letztere nach einiger Zeit gallertartig werden; es bilden sich alsdann zwei gallertartige, in kaltem Wasser unlösliche Säuren, die Pectosinsäure und die Pectinsäure. Lösliche Pectase wird durch Coagulation mittelst Alkohol in unlösliche verwandelt.

§ 1009. Wird eine Frucht, wie eine Birne, ein Apfel, eine Pflaume, bei Gegenwart von Wasser der Einwirkung der Wärme aus-

gesetzt, so gehen in derselben folgende Veränderungen vor: die darin enthaltene Säure, gewöhnlich ein Gemenge von Aepfel- und Citronensäure, reagirt zuerst auf die Pectose und verwandelt dieselbe in Pectin, ein Theil dieses Pectins bleibt in dem Safte, macht ihn klebrig und verdeckt durch seine Gegenwart die Säure der Frucht.

Ferner durch Einwirkung der Pectase auf das Pectin erzeugt sich eine gewisse Menge Pectosinsäure, die beim Erkalten zu einer Gallerte erstarrt. Wird die Einwirkung der Pectase längere Zeit fortgesetzt, so kann sich die Pectosinsäure in Pectinsäure umwandeln. Wird die Frucht schnell erhitzt, so wird die Pectase coagulirt, verliert ihre Wirksamkeit und kann nicht mehr auf das Pectin einwirken. Durch Kochen einer Frucht wird nur die Pectose verändert, während die Cellulose gänzlich unverändert bleibt.

Prüft man den Saft unreifer Früchte, wie der Aepfel, Birnen, Pflaumen, Johannisbeeren u. s. w., so findet man darin keine Spur Pectin, der geringe Niederschlag, der in diesen Säften beim Behandeln mit Alkohol erzeugt wird, rührt nur von der Fällung einer eiweissähnlichen Substanz her. Das Fleisch dieser unreifen Früchte enthält Pectose; lässt man dieselbe in einer sauren Flüssigkeit sieden, so erhält man daraus beträchtliche Mengen von Pectin. Eine unreife Frucht enthält demnach nur Pectose.

In dem Masse, als das Reifen fortschreitet, verliert die Frucht allmälig ihre Härte, die Zellen dehnen sich aus und werden halbdurchsichtig, in dem Saft der Frucht findet sich alsdann Pectin, welches neutrales essigsaures Bleioxyd nicht fällt. Ist die Frucht reif, so ist der Saft derselben gummiartig geworden, es findet sich dann in reichlicher Menge Pectin und Parapectin, welches neutrales essigsaures Bleioxyd fällt. Zu diesem Zeitpunkte enthält das sorgfältig gewaschene Fleisch keine bedeutende Menge von Pectose, diese Substanz ist während des Reifens der Früchte in Pectin und in Parapectin übergegangen. Untersucht man endlich den Saft einer zur Zersetzung reifen Frucht, wie z. B. einer teigigen Birne, so findet man häufig keine Spur von Pectin, letzteres hat sich in Metapectinsäure umgewandelt, die mit Kali oder Kalk gesättigt ist.

Aus dem Vorstehenden geht hervor, dass während des Vegetationsprocesses die gallertartigen Substanzen eine Reihe von Veränderungen erleiden, die genau dieselben sind, welche künstlich durch Behandeln dieser verschiedenen Körper mit Säuren, Wasser, Alkalien

oder mit Pectase wahrzunehmen sind. Vorsichtig angewendete chemische Reactionen können demnach einige von den Veränderungen hervorbringen, die in den Vegetabilien vor sich gehen.

§ 1010. **Pectin.** Wie schon oben angegeben, findet sich das Pectin fertig gebildet nur in solchen Früchten, die sich im Zustande vorgeschrittener Reife befinden. Das Pectin lässt sich nur schwierig rein darstellen, da es durch alle Agentien, die man zu seiner Reinigung anwenden könnte, leicht verändert wird; ausserdem findet es sich im Allgemeinen mit fremden Körpern gemischt, deren Trennung die grössten Schwierigkeiten darbietet.

Um das Pectin zu isoliren, wird es aus seiner wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt; das auf diese Weise niedergeschlagene Pectin enthält oft Dextrin, äpfelsauren Kalk, eine eiweissartige Substanz, eine Verbindung von Pectinsäure und Ammoniaksalzen, die eben so wie das Pectin durch Alkohol gefällt werden. Hatte man zur Darstellung des Pectins Schwefelsäure oder Oxalsäure angewendet, so bilden sich wirkliche Verbindungen von Pectin mit Säuren, die zu gleicher Zeit mit dem Pectin niederfallen.

Anstatt das Pectin nun auf künstlichem Wege durch Einwirkung der Säuren auf Pectose zu erzeugen, gewinnt es Frémy aus dem Safte reifer Früchte, weil dadurch die Reinigung bedeutend erleichtert wird. Man presst in der Kälte das Fleisch sehr reifer Birnen aus, filtrirt den Saft, fällt den darin befindlichen Kalk mit Oxalsäure und die eiweissartige Substanz mit einer concentrirten Gerbsäurelösung. Die Flüssigkeit wird darauf mit Alkohol behandelt, wodurch sich das Pectin in langen, gallertartigen Fäden ausscheidet; es wird mit Alkohol gewaschen, darauf in kaltem Wasser gelöst und aus dieser Lösung von Neuem mit Alkohol gefällt. Dasselbe Verfahren wird 3—4 Mal wiederholt, bis durch die Reagentien in der Flüssigkeit weder Zucker, noch organische Säuren angezeigt werden.

Das Pectin hält hartnäckig Spuren eiweissartiger Substanzen zurück, die erst nach 3 – 4 maligem Fällen unlöslich werden. Bei der Reinigung des Pectins ist es unerlässlich, den Gebrauch von siedendem Wasser zu vermeiden, da sich dadurch das Pectin schnell verändert. Das beste Verfahren zu ermitteln, ob Pectin rein ist, besteht nach Frémy darin, die Lösung mit überschüssigem Barytwasser zu fällen; wenn es nicht Zucker, Dextrin, äpfelsauren Kalk

u. s. w. enthält, so darf die filtrirte und zur Trockne verdampfte Flüssigkeit keine Spur von organischer Substanz hinterlassen.

Poumarède und Figuier [1]) finden die Anwendung der Enzianwurzel zur Darstellung des Pectins sehr vortheilhaft. Die vorher zerschnittene und mit kaltem Wasser gewaschene Wurzel wird zuerst mit Wasser ungefähr eine Stunde lang digerirt, bis sie gehörig durchdrungen und erweicht ist, darauf malaxirt und auf einem Siebe mit vielem Wasser gewaschen.

Die mit Wasser erschöpfte Wurzel wird ähnlich mit sehr verdünnter Essigsäure behandelt, von Neuem malaxirt und gewaschen. Aus dieser Wurzel, in welcher die Holzfaser weich und weiss geworden ist, wird das Pectin ausgezogen. Zu diesem Zwecke digerirt man sie $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde lang bei 80—90° mit destillirtem Wasser, das mit etwas Salzsäure angesäuert worden ist, bringt die Wurzel darauf auf ein leinenes Tuch, presst aus und lässt die Flüssigkeit einige Zeit absetzen. Sie wird, sobald sie klar ist, abgegossen und mit dem dritten Theil ihres Volumens an Alkohol von 36° behandelt, welcher das Pectin als zähe, membranartige Gallerte fällt; sie wird in feiner Leinwand wie ein Schwamm ausgepresst. Die gewaschene Substanz wird mit Alkohol von 36° angerührt, in Leinwand und dann zwischen doppeltem Fliesspapier ausgepresst, darauf wieder in destillirtem Wasser gelöst und von Neuem auf die eben angegebene Weise gefällt; die Substanz wird mit Aether behandelt, zwischen doppeltem Fliesspapier ausgepresst und an die Luft gebracht, wo sie schnell austrocknet.

§ 1011. Das Pectin ist weiss, in Wasser löslich, nicht krystallisirbar, durch Alkohol als Gallerte fällbar, wenn seine Lösung verdünnt ist; aus concentrirten Lösungen wird es durch Alkohol in langen Fäden ausgeschieden. Gegen Pflanzenpigmente verhält es sich indifferent. Im reinen Zustande darf es durch neutrales essigsaures Bleioxyd nicht gefällt werden; diese Eigenschaft hat es jedoch nur, wenn es auf kaltem Wege dargestellt wurde; gewöhnlich ist das Pectin mit einer gewissen Menge Parapectin gemengt und wird dann durch neutrales essigsaures Bleioxyd gefällt. Durch basisch essigsaures Bleioxyd entsteht in der Lösung ein reichlicher Niederschlag.

1) Poumarède und Figuier (1847) a. a. O. und Journ. für prakt. Chem. XLII. p. 32.

Auf das polarisirte Licht ist das Pectin ohne alle Einwirkung.

Unabhängig von der Darstellungsart des Pectins, enthält diese Substanz immer veränderliche Mengen mineralischer Substanzen. Nach Abzug der Asche erhielt man bei der Analyse folgende Zahlen 1):

	Mulder.		*Chodnew.*	
	a.	b.	c.	d.
Kohlenstoff	44,6	45,2	46,0	43,8
Wasserstoff	5,4	5,5	5,5	5,5
Sauerstoff	50,0	49,3	48,4	50,7
	100,0	100,0	100,0	100,0

	Frémy.			*Poumarède und Figuier.*		
	e.	e.	e.	f	g.	h.
Kohlenstoff	39,7	39,5	40 5	43,8	43,2	43,3
Wasserstoff	5,5	5,6	5,5	5,9	5,6	5,6
Sauerstoff	54,8	54,9	54,0	50,3	51,2	51,1
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0.

Vorstehende Analysen stimmen hinsichtlich des Wasserstoffs so ziemlich überein, der Kohlenstoff variirt aber dergestalt, dass es unmöglich ist, mit Gewissheit die Zusammensetzung des Pectins zu bestimmen.

Die Analysen der Pectin-Bleioxydverbindung können eben so wenig zur Aufstellung einer Formel dienen; man erhielt nämlich nach Abzug des Bleioxydes folgende Resultate 2):

	Mulder.	*Frémy.*	
	a.	b.	c.
Kohlenstoff	45,0	43,1	43,1
Wasserstoff	5,4	5,2	5,1.

1) *a* Pectin aus süssen Aepfeln, bei 120°, 5,9 Proc. Asche hinterlassend, aus fast reinem Kalk nebst etwas Eisen und Kieselsäure bestehend; *b* P. aus sauren Aepfeln bei 120°, 9,8 Proc. Asche hinterlassend; *c* Mittel zweier Analysen aus Birnenpectin bei 115°, enthielt 8,5 Proc. Asche, aus Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Kali, Chlor, Schwefelsäure und Phosphorsäure bestehend; die Substanz war mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt worden; *d* P. aus Aepfeln, bei 115°, enthielt 1,59 Proc. Asche, in welcher viel phosphorsaures Eisen, aber keine Spur Kohlensäure enthalten war; *e* P. aus reifen Birnen; *f* Mittel dreier Analysen von P. aus Enzianwurzel, bei 120°, enthielt noch Mineralsubstanzen; *g* Mittel zweier Analysen von P. aus Enzianwurzel, bei 120° getrocknet und vermittelst Alkalien und Säuren von dem grössten Theile der Oxyde befreit; *h* P. aus Mohrrüben, bei 120° getrocknet und von dem grössten Theile der Mineralsubstanzen befreit.

2) *a* enthielt 56,6; *b* 22,2 und *c* 49,9 Proc. Bleioxyd.

Für das Pectin sind folgende Formeln vorgeschlagen worden:

Mulder	$C_{12}H_8O_{10}$,
Chodnew	$C_{28}H_{21}O_{24}$,
Frémy	$C_{64}H_{48}O_{64}$.

Keine dieser Formeln scheint mir genügend zu sein.

Siedendes Wasser verwandelt das Pectin in Parapectin, verdünnte siedende Säuren in Metapectin und endlich in Metapectinsäure. Alkalien und alkalische Basen führen es augenblicklich in Pectinsäure über und die entstandenen pectinsauren Salze geben beim Behandeln mit Säuren unlösliche Pectinsäure. Unter dem Einflusse des Pectinsäurefermentes (Pectase) verwandelt sich das Pectin in eine gallertartige Säure, die weiter unten unter dem Namen Pectosinsäure beschrieben werden wird.

§ 1012. Parapectin. Lässt man eine wässrige Pectinlösung einige Stunden lang sieden, so verliert das Pectin zum Theil sein gummiartiges Ansehen und verwandelt sich in *Parapectin*.

Dasselbe ist gegen Pflanzenfarben indifferent, sehr löslich in Wasser und nichtkrystallisirbar, unlöslich in Alkohol, durch welchen es aus seiner wässrigen Lösung als Gallerte gefällt wird; durch die Einwirkung löslicher Basen bildet es Pectinsäure und bietet überhaupt die grössten Analogien mit dem Pectin dar. Das Parapectin unterscheidet sich von dem Pectin dadurch, dass es neutrales essigsaures Bleioxyd fällt, während dieses Reagens durch Pectin nicht getrübt wird.

Nach Frémy haben die Chemiker, welche das Pectin untersuchten, fast immer mit einem Gemenge von Pectin und Parapectin zu thun gehabt. Das Parapectin entsteht durch die Einwirkung des siedenden Wassers auf das Pectin und findet sich stets in einem gewissen Verhältnisse in dem auf warmem Wege erhaltenen Pectin.

Uebrigens scheint zwischen der Zusammensetzung des Pectins und des Parapectins kein Unterschied stattzufinden, denn die Analyse des bei 140° getrockneten Parapectins gab nach Abzug der Asche:

	Frémy.				
Kohlenstoff	41,97	42,42	43,77	42,88	41,51
Wasserstoff	5,98	5,53	5,41	5,68	5,48
Sauerstoff	52,05	52,05	50,82	51,44	53,01.

Die *Bleiverbindung* des Parapectins scheint nicht constant zu

sein [1]), was die Menge des Bleioxydes anbelangt; nach Abzug dieses Oxydes enthielt die organische Substanz [2]):

Kohlenstoff	44,95
Wasserstoff	5,42.

§ 1013. Metapectin. Wird Parapectin mit einer verdünnten Säure gekocht, so geht es in einen neuen Körper, in Metapectin über. Dieser Körper ist löslich in Wasser, nichtkrystallisirbar, ist in Alkohol unlöslich und wird durch die Einwirkung der Basen in Pectinsäure verwandelt. Der wesentlichste Charakter des Metapectins ist, Chlorbaryum zu fällen, während Pectin und Parapectin durch dieses Reagens nicht gefällt werden.

Bei 140° getrocknet, besitzt das Metapectin dieselbe Zusammensetzung wie das Pectin und Parapectin. Die *Bleiverbindung* enthält 80,4—79,1 Proc. Bleioxyd; die *Barytverbindung* enthält 14—15 Proc. Baryt.

Das Metapectin kann sich mit *Säuren* zu in Wasser löslichen Verbindungen verbinden, welche durch Alkohol gefällt werden. Die salzsaure Verbindung erhält man durch Sieden des Metapectins mit verdünnter Salzsäure und Fällen der Flüssigkeit mit Alkohol; sie reagirt sauer und wird durch Chlorbaryum und salpetersaures Silberoxyd gefällt. Schwefelsäure und Oxalsäure können sich ebenfalls mit dem Metapectin zu löslichen, gallertartigen Verbindungen vereinigen, welche der vorhergehenden ähnlich sind.

§ 1014. Pectosinsäure. Man erhält sie, indem man zu einer Pectinlösung Pectase bringt; dasjenige, was zuerst sich bildet und das Wasser gallertartig macht, ist die Pectosinsäure. Dieselbe Säure bildet sich durch die Einwirkung verdünnter und kalter Lösungen von Kali, Natron, Ammoniak, kohlensauren Alkalien auf das Pectin; es bilden sich durch diese Behandlung pectosinsaure Salze, welche beim Behandeln Pectosinsäure geben.

Die Pectosinsäure ist gallertartig, in kaltem Wasser kaum löslich; durch Säuren wird sie vollständig unlöslich, sie löst sich in siedendem Wasser, die Lösung gesteht beim Erkalten zu einer Gallerte.

---

1) Frémy erhielt 11,9—18,8—19,6—21,2 Proc. Bleioxyd.

2) Die Analyse war mit einem Präparate angestellt worden, welches 21,2 Proc. Bleioxyd enthielt.

Sie gab bei der Analyse:

	Frémy.
Kohlenstoff	41,08
Wasserstoff	5,25
Sauerstoff	53,67
	100,00.

Die Pectosinsäure verwandelt sich durch die Einwirkung von siedendem Wasser, von Pectase oder überschüssig angewendeten Alkalien schnell in Pectinsäure um.

Die *pectosinsauren Salze* sind gallertartig und nicht krystallisirbar.

Das *Barytsalz*, durch Fällen von Pectin mit Barytwasser erhalten, enthält 24,1—24,7 Proc. Baryt.

Das *Bleisalz* enthält 32,7 Proc. Bleioxyd.

§ 1015. Pectinsäure. Diese Säure entsteht durch die Einwirkung der Pectase auf das Pectin; lässt man eine Auflösung von Pectin, in welcher sich Pectase suspendirt befindet, einige Zeit lang bei einer Temperatur von 30° stehen, so verwandelt sich das Pectin zuerst in Pectosinsäure, sodann in Pectinsäure. Verdünnte Lösungen von Kali, Natron, kohlensaurem Ammoniak, Kalk-, Baryt- und Strontianwasser verwandeln fast augenblicklich das Pectin in Pectinsäure. Aus ihren Salzen scheidet man die Pectinsäure durch Säuren aus.

Gewöhnlich stellt man die Pectinsäure durch Sieden des Fleisches von Möhren oder Rüben mit verdünnten Lösungen von kohlensauren Alkalien dar; in diesem Falle ist es die Pectose, die sich in dem Fleische im unlöslichen Zustande befindet, welche sich durch den Einfluss der kohlensauren Alkalien in Pectinsäure umwandelt.

Die nach dieser Methode dargestellte Pectinsäure ist immer mit einem stickstoffhaltigen eiweissähnlichen Körper gemischt, welcher sich eben so wie die Pectinsäure in Alkalien löst und aus dieser Lösung durch Säuren gefällt wird. Um diese fremde Substanz zu entfernen, ist es am besten, die Pectinsäure mit Ammoniak zu verbinden und das pectinsaure Ammoniak längere Zeit sieden zu lassen; bald trübt sich die Flüssigkeit und scheidet das Albumin in Gestalt eines grauweissen Niederschlages aus; die anfangs gelbliche Lösung entfärbt sich dabei vollständig. Diese Methode gelingt nicht immer und es kommt oft vor, dass das pectinsaure Ammoniak seine Fär-

bung selbst nach mehrstündigem Sieden beibehält; man muss in diesem Falle basisch-essigsaures Bleioxyd anwenden, das, in kleinen Quantitäten zu dem Ammoniaksalz gebracht, einen gelben Niederschlag bildet, in welchem alle stickstoffhaltige Substanz enthalten ist.

Nach folgender Methode erhält man nach Frémy die Pectinsäure vollkommen rein und weiss. Zuerst stellt man Pectin dar, indem man gut ausgewaschene, geriebene Möhren mit durch Salzsäure angesäuertem Wasser auskocht; die filtrirte, Pectin in Lösung haltende Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Natron behandelt, welches durch Sieden das Pectin in pectinsaures Natron umwandelt. Dieses Salz giebt durch Zersetzen mit Salzsäure Pectinsäure, die mit destillirtem Wasser gewaschen wird. Bei dieser Darstellungsart muss ein Ueberschuss an kohlensaurem Natron vermieden werden, da sich ausserdem die Pectinsäure zersetzen und in die in Wasser lösliche Metapectinsäure umwandeln würde.

Es ist jedoch auch die hinreichende Menge von kohlensaurem Natron anzuwenden; wäre zu wenig desselben vorhanden, so würde sich nur pectosinsaures Salz erzeugen, das durch Säuren Pectosinsäure giebt, welche sich vollständig im Wasser während des Waschens auflösen würde.

Nur durch Versuche lässt sich die Menge des Alkalisalzes erfahren, die zur Umwandelung des Pectins in pectinsaures Alkali erforderlich ist.

Die Umwandelung der Pectinsäure in Metapectinsäure verräth sich stets durch die braune Färbung, welche die Flüssigkeit annimmt.

§ 1016. Aus den Verbindungen mit Alkalien abgeschieden, erscheint die Pectinsäure als eine farblose, durchscheinende Gallerte, welche sich in Wasser, Alkohol und Aether nicht löst und sich beim Austrocknen in eine durchsichtige Masse verwandelt, die im Wasser kaum aufquillt.

Sie besitzt einen säuerlichen Geschmack und röthet Lakmus. Die Säuren, die meisten Salze, der Alkohol, der Zucker etc. fällen sie als Gallerte.

Wenn man Wasser, in welchem sich Pectinsäure suspendirt befindet, einige Zeit sieden lässt und das verdampfende Wasser beständig erneuert, so verschwindet die Pectinsäure vollständig und verwandelt sich in lösliche und zerfliessliche Metapectinsäure.

Bei der Analyse der Pectinsäure wurden folgende Resultate erhalten [1]:

	Mulder.		Regnault.		Fromberg.
	a.	b.	c.	d.	e.
Kohlenstoff	44,9	44,6	45,0	42,7	44,5
Wasserstoff	5,4	5,3	5,4	4,7	5,2
Sauerstoff	49,7	50,1	49,6	52,6	50,3
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

	Chodnew.		Frémy.		
	f.	g.	h.	i.	j.
Kohlenstoff	42,0	42,4	41,4	41,3	41,6
Wasserstoff	5,3	5,1	4,6	5,0	4,8
Sauerstoff	52,7	52,5	54,0	53,7	54,6
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0.

Die Analysen zeigen keine grössere Uebereinstimmung, als die des Pectins.

Die Pectinsäure löst sich leicht in alkalischen, selbst sehr verdünnten Flüssigkeiten. Ueberschüssig angewendete Alkalien verändern sie schnell, so enthält eine Lösung von pectinsaurem Kali, die man mit überschüssigem Kali sieden lässt, nach einiger Zeit keine Spur von Pectinsäure mehr und wird durch Säuren nicht mehr gefällt.

Eine grosse Anzahl von Neutralsalzen, fast alle Ammoniaksalze der organischen Säuren und hauptsächlich die löslichen pectinsauren Salze lösen beträchtliche Mengen von Pectinsäure auf; man kann deshalb lösliche pectinsaure Salze von sehr veränderlicher Zusammensetzung und einen grossen Ueberschuss von Pectinsäure enthaltend, darstellen, wenn man diese Säure in zur Bildung von Neutralsalzen unzureichenden Mengen von Kali, Natron oder Ammoniak löst.

---

1) *a* Pectinsäure aus Möhren, enthielt 4,17 Proc. Asche, aus Kalk und Spuren von Kieselerde bestehend; *b* P. aus süssen Aepfeln, enthielt 6,1 Proc. Asche; *c* P. aus Rüben, gab 3,2 Proc. Asche; *d* dito bei 140° getrocknet; *e* dito bei 140° getrocknet, gab 7 Proc. Asche, zum grössten Theile aus Aetzkalk bestehend; *f* P. aus Rüben, bei 120° getrocknet, gab 0,5 Proc. Asche; *g* dasselbe Präparat; *h*, *i* und *j* sind nach der von Frémy oben angegebenen Methode dargestellt.

Beim Behandeln mit concentrirter Salpetersäure liefert die Pectinsäure [1]) Oxalsäure und Schleimsäure (Braconnot, Frémy).

Nach Chodnew geben verdünnte Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure eine röthlich gefärbte Flüssigkeit, wenn man sie in einem Glasgefäss mit Pectinsäure sieden lässt. Diese Flüssigkeit reducirt Kupfer- und Silbersalze.

Bei Anwendung von Schwefelsäure entwickelt sich eine kleine Menge Ameisensäure, sowie etwas Kohlensäure; gegen das Ende besitzt die Flüssigkeit Caramelgeruch. Nimmt man sehr verdünnte Säure und ersetzt man das verdampfende Wasser, so bleibt die Flüssigkeit bei dieser Behandlung fast farblos.

Gewöhnlich erhält man auch eine gewisse Menge einer braunen oder schwarzen Substanz, einer Art Humussäure, die nicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich aber in Alkalien ist. Die filtrirte, mit kohlensaurem Baryt gesättigte, abermals filtrirte, und im Wasserbade zur Syrupsconsistenz verdampfte Flüssigkeit giebt auf Zusatz von Alkohol einen reichlichen, in Wasser ziemlich löslichen Niederschlag. Der in Alkohol lösliche Theil hinterlässt nach dem Abdampfen im Wasserbade einen aus Zucker bestehenden Rückstand, der zum Theil caramelisirt ist. Chodnew, von dem diese Versuche herrühren, hat sich von der Gegenwart des Zuckers (Krümelzucker?) überzeugt: durch die Krystallform der Verbindung dieses Zuckers mit Kochsalz, durch die Reaction mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Kali, und endlich durch eine eintretende Gährung.

Beim Sieden der Pectinsäure mit Schwefelsäure hat derselbe Chemiker zuweilen einen eigenthümlichen Geruch, der an Benzoylwasserstoff erinnert, bemerkt. Das lösliche Barytsalz, das man durch Sättigen der mit Schwefelsäure gekochten Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt erhält, scheint Ameisensäure, sowie eine andere, der Aepfelsäure ähnliche Säure zu enthalten.

Nach Frémy bildet sich bei der Einwirkung verdünnter Säuren auf Pectinsäure nur Metapectinsäure; dieser Chemiker sah nie Krümelzucker sich bilden, und schreibt die Bildung des Krümelzuckers bei Chodnew's Versuchen der Gegenwart von Stärkmehl, das sich häufig im unreinen Stärkmehl findet, zu.

---

1) Chodnew hat beim Behandeln von Pectinsäure mit Salpetersäure keine Schleimsäure erhalten.

Die Pectinsäure treibt die Kohlensäure aus ihren Salzen aus.

§ 1017. Die *pectinsauren Salze* erscheinen als durchsichtige Gallerte, die je nach der in ihnen enthaltenen Base bald farblos, bald gefärbt ist; die Alkalisalze sind in Wasser löslich und bilden nach dem Trocknen gummiartige Massen; Alkohol fällt sie aus ihrer Lösung als Gallerte.

Es ist ausserordentlich schwierig, pectinsaure Salze von constanter Zusammensetzung zu erhalten; bei der Analyse derselben wurden die verschiedensten Resultate erhalten.

Das *Ammoniaksalz* wird durch Auflösen von Pectin in Ammoniak und Fällen der Flüssigkeit mit Ammoniak als farblose Gallerte erhalten.

Das *Kalisalz* wird durch Auflösen von Pectinsäure in einem geringen Ueberschuss von Kali und Fällen mit Alkohol als Gallerte erhalten; nach dem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen bei 120° erscheint das Salz fasrig. Es ist in Wasser zu einer neutralen Lösung löslich. Chodnew fand 18,89 Proc. Kali in dem bei 120° getrockneten Salze, und 20 Proc. in dem zwischen 150 und 160° getrockneten.

Das *Natronsalz* ist gleichfalls eine Gallerte, welche wie das Kalisalz gewonnen wird. Es enthält bei 120° 13,79 Proc. Natron (Chodnew).

Das *Barytsalz* bildet eine durchscheinende Gallerte, die man vermittelst Chlorbaryum und einer Lösung von Pectinsäure in Ammoniak erhält. Frémy stellt dieses Salz im reinen Zustande durch Behandeln von Pectin mit einem grossen Ueberschusse von Barytwasser bei Abschluss der Luft dar; es bildet sich zuerst ein Niederschlag von pectosinsaurem Baryt, welcher unter dem Einflusse von überschüssiger Base in pectinsaures Salz übergeht; der Niederschlag wird schnell gewaschen und zuerst im leeren Raume, dann im Luftbade bei 120° getrocknet.

Dieses Salz enthält in 100 Theilen:

	Mulder.	*Chodnew*.	*Frémy*.			
Baryt	20,1	27,68	26,8	26,4	25,7	25,3.

Das *Kalksalz* bildet sich als durchscheinende Gallerte, wenn man Chlorcalciumlösung mit einer ammoniakalischen Pectinsäurelösung fällt.

Ein Salz von drei verschiedenen Darstellungen und bei 120° getrocknet, gab Chodnew 12,38 — 12,42 — 12,46 Proc. Kalk.

Das *Kupfersalz* bildet eine grüne Gallerte, welche 16,86 — 16,38 Proc. Kupferoxyd enthält (Chodnew; eine veränderliche Zusammensetzung fand Regnault),

Das *Bleisalz*, durch Fällen von essigsaurem Bleioxyd mit ammoniakalischer Pectinsäurelösung erhalten, enthält sehr veränderliche Mengen von Bleioxyd (34—60 Proc. nach Frémy). Die in diesen Niederschlägen enthaltene organische Substanz besteht aus [1]:

	Mulder. a.	*Regnault.* b.	*Chodnew.* c.	*Frémy.* d.
Kohlenstoff	45,2	42,5	42,9	43,9
Wasserstoff	5,2	4,5	4,7	4,9
Sauerstoff	49,6	53,0	52,4	51,2
	100,0	100,0	100,0	100,0.

Das *Silbersalz* lässt sich nicht leicht rein darstellen. Regnault fand darin Silberoxydmengen, die zwischen 36,68 und 41,0 Proc. schwanken.

§ 1018. Parapectinsäure. Mit diesem Namen bezeichnet Frémy eine in Wasser lösliche Säure, die durch die Einwirkung des siedenden Wassers auf Pectinsäure entsteht.

Man kann diese Säure in Verbindung mit Basen erhalten, wenn man pectinsaure Salze lange Zeit einer Temperatur von 150° aussetzt, oder besser diese Salze einige Stunden lang mit Wasser sieden lässt. Die unlöslichen pectinsauren Salze lassen sich durch Einwirkung der Wärme ebenfalls in parapectinsaure umwandeln.

Die Parapectinsäure ist nicht krystallisirbar, ihre Reaction ist deutlich sauer. Sie bildet mit Kali, Natron und Ammoniak lösliche Salze; durch neutrales essigsaures Bleioxyd wird sie aus ihrer Lösung gefällt.

Ihre Lösung zersetzt in der Hitze weinsaures Kupferoxyd-Kali.

Frémy bestimmte die Zusammensetzung der Parapectinsäure durch Analyse des parapectinsauren Bleioxydes. Der bei 150° getrocknete Niederschlag enthielt 40,0—40,78—41,3 Proc. Bleioxyd; nach Abzug des Bleioxydes enthielt die organische Substanz:

---

1) *a* enthielt 41,5; *b* 48,74; *c* 46,3 und *d* 35,1 Proc. Bleioxyd.

	Frémy.		
Kohlenstoff	44,40	43,43	43,83
Wasserstoff	4,88	4,78	4,49
Sauerstoff	50,72	51,79	51,68
	100,00	100,00	100,00.

Durch genaue Neutralisation einer Parapectinsäurelösung mit Kali und Fällen der Flüssigkeit mit Alkohol, erhält man ein Salz, welches 23 Proc. Kali enthält.

§ 1019. Metapectinsäure. Wenn man eine Pectinlösung mehrere Tage lang sich selbst überlässt, so wird dieselbe stark sauer und verliert dadurch die Eigenschaft, durch Alkohol gefällt zu werden; die Lösung enthält dann Metapectinsäure; die Umwandelung geht schneller vor sich, wenn man Pectin mit Pectose zusammenbringt.

Wenn man ferner Pectin der Einwirkung starker Säuren aussetzt, so geht dasselbe in Metapectinsäure über; so wandelt verdünnte Salzsäure das Pectin in der Siedehitze in wenigen Minuten in Metapectinsäure um.

Behandelt man Pectin mit überschüssigem Kali oder Natron, so bildet sich metapectinsaures Alkali. Pectosinsäure und Pectinsäure können sich ebenfalls in Berührung mit Basen in metapectinsaure Salze umwandeln, die Umwandelung geht aber weit langsamer vor sich, als die des Pectins.

Pectinsäure, mit Wasser während 2 — 3 Monaten sich selbst überlassen, löst sich vollständig auf oder lässt wenigstens nur eiweissartige Substanz, die das Pectin stets begleitet, ungelöst zurück; die Pectinsäure verwandelt sich in diesem Falle in Metapectinsäure. Diese Modification kann binnen 36 Stunden vor sich gehen, wenn man Wärme oder verdünnte Säuren mitwirken lässt.

In Wasser gelöste Parapectinsäure endlich geht schnell in Metapectinsäure über.

Die Metapectinsäure ist in Wasser löslich, nichtkrystallisirbar und bildet mit allen Basen lösliche Salze; sie fällt weder neutrales essigsaures Bleioxyd, noch Baryt- oder Kalkwasser; die Salze dieser Säure färben sich mit überschüssiger Base gelb; sie schlägt basisch essigsaures Bleioxyd nieder.

Die Lösung übt keine Wirkung auf das polarisirte Licht aus.

Sie reducirt in der Siedehitze weinsaures Kupferoxyd-Kali, eben so wie der Krümelzucker.

Die Lösung der Metapectinsäure schimmelt sehr leicht; wenn man sie längere Zeit sieden lässt, so entweicht Essigsäure und es entsteht ein schwarzer Absatz.

Frémy hat die Metapectinsäure nur in ihrer Verbindung mit Bleioxyd analysirt. Die Bleiniederschläge enthielten 67,5 — 74,2 Proc. Bleioxyd; die in den bei 160° getrockneten Niederschlägen enthaltene organische Substanz hatte folgende Zusammensetzung:

	Frémy.		
Kohlenstoff	43,77	43,00	43,77
Wasserstoff	4,38	4,98	4,38
Sauerstoff	51,85	52,02	51,85
	100,00	100,00	100,00.

Frémy nimmt für diese Niederschläge die Formeln $C_8 H_5 O_7$, 2 PbO oder $C_8 H_5 O_7$, 3 PbO an.

§ 1020. Wenn man Pectin und seine Derivate, wie Pectinsäure, Parapectin- und Metapectinsäure einer Temperatur von 200° aussetzt, so entwickelt sich Wasser und Kohlensäure, und es bildet sich eine schwarze Brenzsäure, die Pyropectinsäure. Diese Säure ist in Wasser unlöslich, löslich aber in alkalischen Flüssigkeiten und bildet braungefärbte, nichtkrystallisirbare Salze.

Dieses Product enthält:

	Frémy.
Kohlenstoff	51,32
Wasserstoff	5,33
Sauerstoff	43,35
	100,00.

Frémy giebt diesem Körper die Formel $C_{14} H_9 O_9$. Er ist dadurch bemerkenswerth, dass der Wasserstoff und Sauerstoff sich in ihm in demselben Verhältnisse wie in der schwarzen Säure des Zuckers finden.

Die Pyrosäure bildet braungefärbte, nichtkrystallisirbare Salze.

§ 1021. Apiin. Wir schliessen an die Pectinsubstanzen eine gallertartige Substanz an, welche von Braconnot[1]) in der Peter-

---

1) Braconnot, Ann. de Chim. et de Phys. (3) IX. p. 250; Journ. für prakt. Chemie XXXI. p. 60; Planta und Wallace (1850), Ann. der Chem. und

silie (Apium petroselinum), in kleiner Menge auch im Körbel, im Selleri und überhaupt in den Umbelliferen gefunden und von diesem Chemiker Apiin genannt worden ist. Man erhält es in grosser Menge, wenn man die Blätter der gemeinen Petersilie mit siedendem Wasser auszieht und den Auszug im Wasserbade fast bis zur Trockne verdampft. Zwanzig Kilogramme Petersilienblätter geben ungefähr 120 Gr. des rohen Productes. In diesem Zustande bildet es ein grobes Pulver von dunkelgrüner Farbe, das ungefähr $^2/_3$ seines Gewichts an reinem Apiin enthält, das letzte Drittel besteht aus unorganischer Substanz, Chlorophyll und einem wachsartigen Körper. Die rohe Substanz wird zur Reinigung fein gepulvert, unter fortwährendem Sieden in Alkohol von 75° gelöst und die Lösung siedend heiss filtrirt; dadurch bleiben alle unorganischen Bestandtheile auf dem Filter zurück. Die Lösung ist von dunkelgrüner Farbe und gelatinirt beim Erkalten. Es wird von ihr der Weingeist abdestillirt, bis der Siedepunkt des Rückstandes höher ist als der des Wassers. Beim Abdampfen der Lösung wird das Apiin als weisses, flockiges Pulver erhalten, das mit siedendem Alkohol gewaschen wird; die ablaufende Flüssigkeit enthält fast alle Unreinigkeiten, sowie eine grosse Menge von Apiin; der grösste Theil desselben ist aber auf dem Filter zurückgeblieben, da das Apiin nur durch fortgesetztes Sieden in Alkohol löslich ist. Der Rückstand auf dem Filter wird wiederholt mit Alkohol behandelt, um so viel als möglich alle Unreinigkeiten zu entfernen. Das übrigbleibende, möglichst stark ausgepresste Pulver wird mit kleinen Mengen Aether gekocht, bis das Apiin vollkommen rein zurückbleibt. Es wird im leeren Raume über Schwefelsäure und zuletzt im Wasserbade getrocknet.

Das reine Apiin erscheint als leichtes, flockiges, fast farbloses Pulver, ist ohne Geruch und Geschmack, zwischen den Fingern unfühlbar und amorph. Es scheint etwas hygroskopisch zu sein. Es schmilzt bei 180° zu einer gelblichen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer glasähnlichen Masse erstarrt. Zwischen 200 und 210° beginnt es sich zu zersetzen.

Es ist ausserordentlich wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich aber in siedendem, und setzt sich aus der Lösung als Gallerte

---

Pharm. LXXIV. p. 262; Journ. f. prakt. Chem. LII. p. 390; Pharm. Centralbl. 1850 p. 600; Liebig und Kopp's Jahresber. 1850 p. 546.

ab. Es ist ziemlich löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Aether.

Trotz der grössten Sorgfalt bei der Darstellung enthält das Apiin kleine Mengen von mineralischen Bestandtheilen. Bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd gab das Apiin nach Abzug von 0,15 Proc. Asche:

	Planta und Wallace.		
Kohlenstoff	55,25	55,05	54,71
Wasserstoff	5,59	5,49	5,60
Sauerstoff	39,16	39,46	39,60
	100,00	100,00	100,00.

Planta und Wallace deduciren aus diesen Resultaten die Formel $C_{24} H_{14} O_{13}$.

Die Lösung des Apiins in siedendem Alkohol fällt Lösungen von Chlorbaryum, essigsaurem Bleioxyd und salpetersaurem Silberoxyd nicht, mit basisch essigsaurem giebt sie eine gelbe Färbung.

Schwefelsaures Eisenoxydul giebt mit Apiin eine charakteristische Reaction; wird nämlich eine Lösung von Apiin in Wasser und Alkohol mit einer neutralen Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul gemischt, so nimmt die Flüssigkeit eine dunkelrothbraune Färbung an; diese Reaction ist so empfindlich, dass ein Gramm Apiin in 10 Liter Wasser gelöst oder 1 Theil in 10,000 Th. gelöst, auf diese Weise entdeckt werden kann.

Wenn man eine wässrige Lösung von Apiin lange Zeit sieden lässt, so erstarrt sie beim Erkalten nicht mehr zu einer Gallerte, sie setzt aber fast weisse Flocken ab, welche die Elemente des Apiins plus die des Wassers zu enthalten scheinen: $C_{24} H_{14} O_{13} + 2 HO$.

Verdünnte und siedende Schwefelsäure und Salzsäure verändern gleichfalls das Apiin: aus der Flüssigkeit setzen sich beim Erkalten weisse Flocken ab, welche $C_{24} H_{10} O_9$, d. h. die Elemente des Apiins minus 4 At. Wasser zu enthalten scheinen. Die Gegenwart des Zuckers (Krümelzuckers) in der schwefelsauren Flüssigkeit ist nicht mit Gewissheit nachgewiesen worden.

Die Alkalien lösen das Apiin auf, zersetzen es aber selbst in der Siedehitze nicht: Säuren scheiden aus der Flüssigkeit unverändertes Apiin ab.

Nach Braconnot verwandelt die Salpetersäure das Apiin in ein Gemenge von Oxalsäure und Pikrinsäure. Planta und Wallace

sahen diese beiden Producte nur bei Anwendung von unreinem Apiin sich bilden.

Beim Erhitzen von Apiin mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure findet heftige Einwirkung statt: es entwickelt sich Kohlensäure und bei der Destillation gewinnt man Ameisensäure und Essigsäure.

Buttersäurereihe.

§ 1022. Diese Reihe, deren Stamm die Buttersäure ist, kann in folgende Abtheilungen getheilt werden:

in die *Tritylgruppe*,
in die ***Buttersäuregruppe***,
in die ***Pyroweinsäuregruppe***.

Diese Gruppen haben ihre Homologen in den schon beschriebenen Reihen: die Tritylgruppe ist homolog mit der Methyl- (§ 318) und Aethylgruppe (§ 738); die Buttersäuregruppe ist homolog mit der Ameisensäuregruppe (§ 126), der Essigsäuregruppe (§ 424) und Propionsäuregruppe (§ 899); die Pyroweinsäuregruppe scheint endlich homolog zu sein mit der Oxalsäuregruppe (§ 137) und Bernsteinsäuregruppe (§ 922).

I. *Die Tritylgruppe.*

§ 1023. Eben so wie die Methyl- und Aethylverbindungen als Verbindungen der unorganischen Chemie betrachtet werden können, in welchen der Wasserstoff oder das einfache Metall dieses letzteren durch die Radikale Methyl C_2H_3 und Aethyl C_4H_5 ersetzt worden ist, eben so lassen sich auch die Tritylverbindungen betrachten; in diesen Verbindungen ist der Wasserstoff durch das Radikal *Trityl* C_6H_7 ersetzt [1]).

1) Gerhardt benutzt das Wort *Trityl* (von *τρίτος*, der dritte), um anzudeuten, dass die Verbindungen, welche dieses Radikal enthalten, unter den mit den Methyl- und Aethylverbindungen homologen Körpern die dritte Stelle einnehmen. Er bedient sich einer ähnlichen Nomenklatur für die übrigen homologen Radikale (*Tetryl, Hexyl, Heptyl etc.*).

Die Tritylverbindungen sind nur wenig bekannt. Chancel hat in neuerer Zeit das Trityloxydhydrat (den Propylalkohol) dargestellt, vermittelst dessen diese Verbindungen sich leicht darstellen liessen. Man kennt einen Kohlenwasserstoff $C_6 H_6$, der sich zu den Tritylverbindungen verhält, wie das ölbildende Gas und das Methylen zu den Aethyl- und Methylverbindungen:

Tritylen $C_6 H_6$,

Trityloxydhydrat $C_6 H_8 O_2 = \left.\begin{matrix} C_6 H_7 O \\ H O \end{matrix}\right\}$,

Trityl-Schwefelsäure $C_6 H_8 S_2 O_8 = \left.\begin{matrix} C_6 H_7 O \\ H O \end{matrix}\right\} S_2 O_6$,

Tritylamin $C_6 H_9 N = N \left\{\begin{matrix} C_6 H_7 \\ H \\ H. \end{matrix}\right.$

Das Cyantrityl (Butyronitril) $C_8 H_7 N = C_6 H_7 Cy$, welches die Tritylverbindungen mit der Buttersäuregruppe verknüpft, ist schon Bd. I. S. 427 beschrieben worden.

Diese Verbindungen schliessen sich durch ihre Umwandelungen durch oxydirende Agentien an die Verbindungen der Propionsäurereihe an.

Tritylen.

Synon.: Propylen, Metaceten.

Zusammensetzung: $C_6 H_6$.

§ 1024. Dieser Kohlenwasserstoff [1]) wird unrein erhalten, indem man Dämpfe von Amyloxydhydrat (§ 1084) durch ein rothglühendes Rohr leitet, oder Valeriansäure oder eine höhere homologe Säure mit überschüssigem Kalikalk zersetzt [2]).

Zur Darstellung des Tritylens vermittelst Amyloxydhydrat bedient man sich einer Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase. Das vordere Ende der Röhre wird mit einem Liebig'schen Kühlapparate verbunden, welcher andererseits in eine halb mit Wasser gefüllte Woulff'sche Flasche mündet, in welcher unzersetztes Amyloxydhydrat

1) Reynolds (1851), Ann. der Chem. und Pharm. LXXVII. p. 114.

2) Cahours, Compt. rend. XXXI. p. 142; Hofmann, Ann. der Chem. und Pharm. LXXVII. p. 161.

zurückbleibt, während die gasförmigen Producte durch den anderen Tubulus entweichen und in einem Gasometer aufgenommen werden. Die Umwandelung, welche das Amyloxydhydrat durch die Wärme erleidet, ist sehr von der Temperatur der Röhre abhängig. Bei zu hoher Temperatur erhält man fast nur Methylwasserstoff (Grubengas), Bei gut gelungener Operation beträgt das Propylengas etwa die Hälfte des erhaltenen Gasgemenges, das Uebrige scheint Methylwasserstoffgas zu sein.

Es ist nicht gelungen, das Propylengas im reinen Zustande darzustellen, doch geht aus seinem Verhalten zu Chlor und Brom und den dabei erzeugten Verbindungen unwiderleglich hervor, dass es nach der Formel $C_6 H_6$ zusammengesetzt ist.

Gechlorte und gebromte Derivate des Tritylens[1]).

§ 1025. Die Einwirkung des Chlors und des Broms auf das Tritylen ist der derselben Agentien auf das ölbildende Gas ganz analog; man erhält zuerst Verbindungen des Chlors und des Broms mit dem Tritylen, welche sich unter dem Einflusse von weingeistiger Kalilösung unter Bildung von gebromtem und gechlortem Tritylen zersetzen.

Man hat auf diese Weise folgende Producte isolirt:

Das Tritylenchlorür, $C_6 H_6 Cl_2$, schweres Oel, siedet bei 104°; spec. Gew. = 1,151; man stellt es dar, indem man das durch Zersetzung des Amyloxydhydrates in der Hitze erhaltene Gas mit Chlor gemengt der Einwirkung des diffusen Lichtes aussetzt.

Das gechlorte Tritylen, $C_6 H_5 Cl$.

Das gechlorte Tritylenchlorür, $C_6 H_5 Cl, Cl_2$; bei 170° siedende Flüssigkeit von 1,347 spec. Gewicht.

Das zweifach gechlorte Tritylenchlorür, $C_6 H_4 Cl_2, Cl_2$; zwischen 195 und 200° siedende Flüssigkeit von 1,548 spec. Gewicht.

Das dreifach gechlorte Tritylenchlorür, $C_6 H_3 Cl_3, Cl_2$; zwischen 220 und 225° siedende Flüssigkeit.

Das vierfach gechlorte Tritylen, $C_6 H_2 Cl_4$.

Das vierfach gechlorte Tritylenchlorür, $C_6 H_2 Cl_4$,

---

1) Reynolds, a. a. O.; Cahours, Compt. rend. XXXI. p. 292.

Cl_2; zwischen 240 und 245° siedende Flüssigkeit von 1,731 spec. Gewicht.

Das fünffach gechlorte Tritylen, C_6HCl_5.

Das fünffach gechlorte Tritylenchlorür, C_6HCl_5, Cl_2; bei 260° siedende Flüssigkeit von 1,731 spec. Gewicht.

Das sechsfach gechlorte Tritylen, C_6Cl_6.

Das sechsfach gechlorte Tritylenbromür, C_6Cl_6, Br_2 wird erhalten, indem man das von der Zersetzung des Amyloxydhydrates herrührende Gas mit kleinen Mengen Brom schüttelt, bis die Farbe des Broms nicht mehr verschwindet. Das Product wird über Aetzkalk rectificirt. Es ist eine farblose Flüssigkeit, von ätherartigem, etwas an Knoblauch erinnerndem Geruche; sein spec. Gewicht = 1,974; sein Siedepunkt bei 145°. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es zersetzt.

Das gebromte Tritylen, C_6H_5Br ist eine farblose, sehr bewegliche, nach faulen Fischen riechende Flüssigkeit, die schon bei 62° siedet; ihr spec. Gewicht = 1,472. Sie wird bei 100° von einer weingeistigen Ammoniaklösung in einer verschlossenen Röhre nicht angegriffen.

Das gebromte Tritylenbromür, C_6H_5Br, Br_2 siedet bei 192°; spec. Gewicht = 2,336.

Das zweifach gebromte Tritylen, $C_6H_4Br_2$ hat ein spec. Gewicht von 1,950 und siedet bei 120°.

Das zweifach gebromte Tritylenbromür, $C_6H_4Br_2$, Br_2 siedet bei 226°; spec. Gewicht = 226°.

Das dreifach gebromte Tritylen, $C_6H_3Br_3$.

Das dreifach gebromte Tritylenbromür, $C_6H_3Br_3$, Br_2 hat ein spec. Gewicht von 2,601 und siedet bei 255°.

Trityl.

Synon.: Propyl.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{14} = C_6H_7$, C_6H_7.

§ 1026 a. Dieser Kohlenwasserstoff ist noch nicht beschrieben worden. Er bildet sich wahrscheinlich bei der Einwirkung des galvanischen Stromes auf buttersaures Kali.

Trityloxydhydrat.

Syn.: Propylalkohol.

Zusammensetzung: $C_6 H_8 O_2 = C_6 H_7 O, HO$.

§ 1026 b. Die Rückstände von der Destillation des Tresterbranntweins bilden ein sehr complexes Gemenge flüchtiger Substanzen, unter welchen besonders das Amyloxydhydrat oder das Kartoffelfuselöl auftritt. Wenn man dieses Gemenge rectificirt und nur die ersten Portionen auffängt, so erhält man durch wiederholtes Fractioniren eine eigenthümliche Flüssigkeit, welche das dritte Glied in der Reihe der homologen Alkohole ausmacht.

Das wasserhaltige Product wird mit kohlensaurem Natron geschüttelt, sodann 24 Stunden lang über geschmolzenem Kalihydrat stehen gelassen und endlich destillirt.

Das so erhaltene, von Chancel[1]) entdeckte Trityloxydhydrat ist eine wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem Obstgeruch und leichter als Wasser. Es ist leicht löslich in Wasser, jedoch nicht in allen Verhältnissen und siedet bei 96—97°. Seine Dampfdichte = 2,02 = 2 Vol. (Theorie = 2,072).

Es verbindet sich leicht mit Schwefelsäure, welche dadurch kaum gefärbt wird.

Trityl-Schwefelsäure.

Syn.: Propylätherschwefelsäure.

Zusammensetzung: $C_6 H_8 S_2 O_8 = C_6 H_7 O, HO, S_2 O_6$.

§ 1026 c. Man erhält diese Verbindung[2]) direct vermittelst Propylalkohol und concentrirter Schwefelsäure. Das Gemisch wird mit der 6—8fachen Menge Wasser verdünnt und die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali gesättigt; man verdampft im Wasserbade zur Trockne und behandelt den Rückstand mit siedendem absolutem Alkohol, welcher das trityl-schwefelsaure Kali auflöst.

---

1) Chancel (1853), Compt. rend. XXXVII. p. 410; Journ. für prakt. Chem. LX. p. 205; Pharm. Centralblatt 1853 p. 824; Liebig und Kopp's Jahresber. 1853 p. 503; Gregory (1853), Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVII. p. 127.

2) Chancel (1853) a. a. O.

Das *Kalisalz*, $C_6H_7KS_2O_8$ scheidet sich beim Erkalten in wasserfreien, feinen Nadeln aus, die sich ausserordentlich leicht in Wasser lösen [1]).

Stickstoffverbindung des Trityls. Trityl-Ammoniak.

Syn.: Tritylamin, Propylamin, Metacetamin, Oenylamin.

Zusammensetzung: $C_6H_9N = NH_2(C_6H_7)$.

§ 1026 d. Diese Verbindung ist noch nicht mit Gewissheit isolirt worden; man verwechselte sie früher häufig mit dem damit isomeren Trimethylamin (§ 388, Bd. I., Seite 692) [2]).

Vielleicht ist das wahre Tritylamin in dem Gemenge der flüchtigen Basen enthalten, welches Anderson [3]) bei der Destillation thierischer Substanzen aus dem Knochenöl abschied; dieses Gemenge enthielt in seinem flüchtigsten Theile Methylamin, Tetrylamin (Petinin) und eine andere Base von der Formel C_6H_9N, welche sich auch bei der Einwirkung der Alkalien auf Codeïn bildet. Durch Auffangen der unter 65° siedenden Flüssigkeit, Sättigen derselben mit Salzsäure, Abdampfen zur Trockne, Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser und Zusetzen von Platinchlorid erhielt Anderson goldgelbe Krystallschuppen, welche dem chlorplatinsauren Methylamin oder Tetrylamin ähnlich waren; aus der Mutterlauge schieden sich auf Zusatz eines Gemenges von Alkohol und Aether glänzende Blättchen eines Salzes C_6H_9N, HCl, $PtCl_2$ ab, welches vielleicht *chlorplatinsaures Tritylamin* ist.

Die aus dieser Verbindung ausgeschiedene Base bildet ein wasserhelles Oel, dessen starker Geruch an den des Tetrylamins, aber auch zugleich an den des Ammoniaks erinnert; es erhitzt sich in

1) Chancel, a. a. O.

2) Hofmann, Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIII. p. 116; Pharm. Centralblatt 1852 p. 735.

3) Anderson (1851), Phil. Transact. XX. P. II. p. 247; Ann. der Chem. und Pharm. LXXX. p. 44; Journ. für prakt. Chemie LIV. p. 39; Pharm. Centralbl. 1851 p. 913; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1851 p. 477. — Wahrscheinlich ist auch die neuerdings in den Blüthen von *Crataegus oxyacantha* gefundene Base C_6H_9N, nach ihrem an faule Fische erinnernden Geruch Trimethylamin. Vergl. Wicke, 1854, Ann. der Chem. und Pharm. XCI. p. 121 und Wittstein, d. Vierteljahrsschrift II. p. 402.

Berührung mit concentrirten Säuren und verbindet sich mit ihnen. Bei Annäherung eines mit Salzsäure befeuchteten Glasstabes bildet es weisse Nebel.

Das *salzsaure Salz* krystallisirt in grossen Tafeln.

Tritylarseniür.

Syn.: Buttersäurekakodyl.

§ 1026 e. Wenn man ein Gemenge von gleichen Theilen buttersaurem Kali und arseniger Säure destillirt, so erhält man ein aus zwei Flüssigkeitsschichten bestehendes Destillat[1]), von denen die obere farblos und sauer, die untere durch metallisches Arsenik schwarz gefärbt ist; letztere vermischt sich nicht mit ersterer und zeigt einen dem Kakodyloxyd ähnlichen Geruch. Während der Destillation entwickeln sich übelriechende Gase in reichlicher Menge, während zugleich viel Arsenik reducirt wird.

Das Product wird mit Wasser und Magnesia geschüttelt und sodann rectificirt; es geht ein farbloser, öliger, in Wasser untersinkender Körper über, der in Berührung mit Luft, orangegelb und dann dunkelbraun wird. Der Geruch dieses Oeles ist scheusslich. Es entzündet sich nicht von selbst an der Luft und raucht auch nicht an derselben. Es verbrennt mit weisser Flamme und Arsenikrauch. Bei der Digestion mit concentrirter Salzsäure nimmt es einen Nase und Augen höchst reizenden Geruch an.

Die mit überdestillirte wässrige Flüssigkeit, welche viel von dem ölartigen Körper aufgelöst zu enthalten scheint, giebt mit Quecksilberchlorid einen dicken weissen Niederschlag, wobei der Kakodylgeruch gänzlich verschwindet und einem angenehmen, Butyron ähnlichen Platz macht. Dieser Niederschlag löst sich beim Erwärmen und scheidet sich beim Erkalten in kleinen Krystallen wieder aus.

Durch Mischen der ganzen Flüssigkeit mit Zinkspänen und Salzsäure tritt der Kakodylgeruch wieder hervor; das hierbei entweichende Wasserstoffgas hat die Eigenschaft, an der Luft dicke weisse Dämpfe zu verbreiten und an eine daran gehaltene Fläche

1) Wöhler (1848), Ann. der Chem. und Pharm. LXVIII. p. 127; Journ. für prakt. Chem. XLVI. p. 443; Pharm. Centralbl. 1849 p. 156; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 494.

einen orangefarbenen Körper abzusetzen. Bei der Destillation des Gemenges geht ein übelriechendes Oel über, welches an der Luft raucht, sich aber nicht von selbst entzündet.

II. *Die Buttersäuregruppe.*

§ 1027. Es wäre eigentlich bezüglich dieser Gruppe alles Das zu wiederholen, was bereits bei den homologen Gruppen der Ameisensäure, der Essigsäure und Buttersäure gesagt worden ist.

Die Buttersäureverbindungen lassen sich auf die Typen Metall, Oxyd, Chlorür und Ammoniak zurückführen, in welchen das Radikal durch $C_8 H_7 O_2$ (*Butyryl*) ausgedrückt wird.

Man kennt folgende Verbindungen:

Butyrylhydrür oder Buttersäurealdehyd	$C_8 H_8 O_2$	$= \left.\begin{matrix} C_8 H_7 O_2 \\ H \end{matrix}\right\}$,
Wasserfreie Buttersäure oder Butyryloxyd	$C_{16} H_{14} O_6$	$= \left.\begin{matrix} C_8 H_7 O_2 . O \\ C_8 H_7 O_2 . O \end{matrix}\right\}$,
Buttersäurehydrat	$C_8 H_8 O_4$	$= \left.\begin{matrix} C_8 H_7 O_2 . O \\ HO \end{matrix}\right\}$,
Butyrylchlorür	$C_8 H_7 ClO_2$	$= \left.\begin{matrix} C_8 H_7 O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}$,
Butyrylammoniak oder Butyramid	$C_8 H_9 NO_2$	$= \left.\begin{matrix} C_8 H_7 O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$.

Verschiedene Reactionen verknüpfen die Buttersäureverbindungen den anderen Gruppen.

α) Beziehungen zwischen der Buttersäuregruppe und anderen Gruppen derselben Reihe. Das Butyramid verliert unter dem Einflusse wasserfreier Phosphorsäure die Elemente des Wassers, und verwandelt sich in Tritylcyanür (Butyronitril); durch die Alkalien wird das letztere Product von Neuem in Buttersäure und in Ammoniak übergeführt.

β) Beziehungen zwischen der Buttersäuregruppe und anderen Gruppen niederer Reihen. Das Butyrylhydrür verwandelt sich unter dem Einflusse der Salpetersäure in Nitropropionsäure; die Buttersäure geht durch concentrirte Salpetersäure in Bernsteinsäure über; die Buttersäure bildet sich durch Einwirkung der Fermente auf Krümelzucker.

γ) Beziehungen zwischen der Buttersäuregruppe und anderen Gruppen höherer Reihen: die Verbindungen der Tetrylgruppe verwandeln sich durch Oxydation in Buttersäure.

Butyrylhydrür.

Synon.: Buttersäurealdehyd, Butyral.

Zusammensetzung: $C_8 H_8 O_2 = C_8 H_7 O, HO$.

§ 1028. Es giebt zwei isomere Modificationen des Butyrylhydrürs[1]).

α) Das *Butyral* von Chancel bildet sich bei der trocknen Destillation des buttersauren Kalkes. Das übergegangene rohe Oel ist ein Gemenge dreier Körper (§ 1032), von welchem der flüchtigste, das Butyral, bei 95° siedet, und von den beiden anderen durch wiederholte Rectificationen getrennt werden kann.

Das Butyral ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von brennendem Geschmack und durchdringendem Geruche. Sein spec. Gewicht ist 0,821 bei 22°. Im reinen Zustande siedet es bei 95°. Seine Dampfdichte = 2,61 = 4 Volumen. In einem Gemisch von Aether und fester Kohlensäure wird es nicht fest.

Es löst eine kleine Menge Wasser; es ist auch etwas löslich in Wasser und ertheilt demselben seinen Geruch; Alkohol, Aether, Holzgeist und Kartoffelfuselöl lösen es in allen Verhältnissen.

Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit leuchtender, blauumsäumter Flamme.

Es absorbirt rasch Sauerstoff und geht dadurch in Buttersäure über; durch Platinmohr wird diese Umwandelung befördert.

Mit krystallisirter Chromsäure zusammengebracht, entzündet sie sich unter Explosion.

Wenn man Butyral mit rauchender Schwefelsäure mischt, so färbt es sich unter beträchtlicher Erhitzung roth. Beim Erhitzen des Gemenges bis auf 100° entwickelt sich schweflige Säure und in

1) Chancel (1845), Journ. de Pharm. (3) VII. p. 113; Journ. für prakt. Chem. XXXIII. p. 456; Guckelberger, Ann. der Chem. und Pharm. LXIV. p. 52; Pharm. Centralbl. 1848 p. 17, 34, 53; Liebig und Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 849.

der Flüssigkeit findet sich sodann Buttersäure. Das Butyral oxydirt sich demnach auf Kosten des Sauerstoffs der Schwefelsäure.

Salpetersäure greift es unter Entwickelung rother Dämpfe und Bildung von Nitropropionsäure (§ 909) an.

Aetzammoniak scheint das Butyral nicht zu verändern und bildet mit demselben keine bestimmte Verbindung.

Mit Wasser und Silberoxyd erhitzt, giebt das Butyral leicht metallisches Silber und buttersaures Silberoxyd, das in Auflösung bleibt. Die Reaction ist von keiner Gasentwickelung begleitet. Wenn man Ammoniak zu dem Butyral setzt, sodann salpetersaures Silberoxyd hinzufügt bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction, so erhält man beim gelinden Erwärmen des Gemenges einen schönen Metallspiegel.

Chlor und Brom greifen das Butyral heftig unter Bildung chlor- und bromhaltiger Producte an.

Phosphorsuperchlorid wirkt energisch auf das Butyral ein und verwandelt dasselbe in eine eigenthümliche Verbindung (§ 1031), in Salzsäure und in Phosphoroxychlorür:

$$C_8H_8O_2 + PCl_5 = C_8H_7Cl + HCl + PCl_3O_2.$$

β) *Buttersäurealdehyd* von Guckelberger. Man erhält es neben anderen Producten, wenn man Caseïn, Fibrin, Albumin oder Leim mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Mangansuperoxyd destillirt. Die Trennung der verschiedenen hierbei sich bildenden Körper ist schon § 900 (Bd. II., Seite 494) beschrieben worden.

Das Buttersäurealdehyd bildet sich ferner beim Behandeln von Leucin (§ 1059) mit Bleisuperoxyd [1]).

Mit Ausnahme des minder hohen Siedepunktes und der Fähigkeit, sich mit Ammoniak zu verbinden, hat das Buttersäurealdehyd ziemlich dieselben Eigenschaften, wie das Butyral. Es ist ein farbloses Oel von brennendem Geschmack und 0,8 spec. Gewicht bei 15°. Sein Siedepunkt liegt zwischen 68 und 75°.

Es ist sehr wenig löslich in Wasser, in jedem Verhältniss aber löslich in Alkohol und Aether.

Es wird schnell sauer und verwandelt sich in Buttersäure. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet es eine dicke, blutrothe Masse.

Beim Erhitzen mit Kalilauge bildet es braune Körner. Mit

1) Liebig, Ann. der Chem. und Pharm. LXX. p. 313.

flüssigem Ammoniak giebt es eine krystallinische Verbindung (Butyryl-Ammonium).

Gegen Silberoxyd und ammoniakalisches salpetersaures Silberoxyd verhält es sich eben so wie das Butyral.

Metallderivate des Butyrylaldehydes.

§ 1029. Ammonium-Butyrylür [1]), Butyryl-Aldehyd-Ammoniak, $C_8H_7(NH_4)O_2 + 10$ Aq. Das Buttersäurealdehyd bildet mit concentrirtem Ammoniak eine aus rhombischen Oktaëdern bestehende Krystallmasse; durch freiwilliges Verdunsten aus Alkohol oder Aether erhalten, erscheint die Verbindung in schönen, rhombischen Tafeln. Die trocknen Krystalle verändern sich an der Luft nicht, im feuchten Zustande werden sie aber nach und nach braun und nehmen einen brenzlichen Geruch an. Sie schmelzen bei gelinder Wärme und sublimiren bei einigen Graden über 100°; bei stärkerem Erhitzen entwickeln sie aber Ammoniak. Wässrige Säuren scheiden daraus Buttersäurealdehyd aus, dasselbe bewirkt eine concentrirte Alaunlösung.

Das Butyryl-Aldehyd-Ammoniak ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich aber in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung trübt sich auf Zusatz von Wasser und setzt nach einiger Zeit die Verbindung krystallisirt ab.

Wenn man Schwefelwasserstoff durch eine weingeistige Lösung von Butyryl-Aldehyd-Ammoniak leitet, so entwickelt sich ein empyreumatischer, an Thialdin (§ 445) erinnernder Geruch; aus der so erhaltenen Flüssigkeit setzen sich aber keine Krystalle ab. Mit Aether zusammengeschüttelt, löst sich in demselben ein schwefelhaltiges Oel, welches sich direct mit Salzsäure zu einer krystallisirten Verbindung vereinigt.

Gechlorte Derivate des Butyrylhydrürs.

§ 1030. Das Chlor wirkt äusserst energisch auf das Butyral ein, ein Theil des Wasserstoffs wird in Gestalt von Salzsäure entfernt, während Chlor in die Zusammensetzung dieser Substanz eintritt.

1) Guckelberger, a. a. O.

Die Reaction zeigt mehrere, ziemlich deutlich unterschiedene Phasen, von denen eine jede einer eigenthümlichen Verbindung entspricht; sie ist verschieden, je nachdem man die Reaction im diffusen Lichte oder im Sonnenlichte, bei gewöhnlicher Temperatur oder bei Anwendung von Wärme vornimmt.

Die unter diesen Umständen entstehenden gechlorten Verbindungen [1]) sind:

Chlorbutyrylhydrür	$C_8 H_7 Cl\ O_2$,
Bichlorbutyrylhydrür	$C_8 H_6 Cl_2 O_2$,
Quadrichlorbutyrylhydrür	$C_8 H_4 Cl_4 O_2$.

Chlorbutyrylhydrür, einfach gechlortes Butyral, $C_8 H_7 Cl O_2$. Wenn man im diffusen Lichte einen Strom trocknes Chlorgas in Butyral leitet, so wird das Chlor im Beginn der Reaction absorbirt, ohne dass sich Salzsäure entwickelt; die Flüssigkeit erwärmt sich und färbt sich etwas roth. Diese Färbung verschwindet aber bald und von diesem Zeitpunkt an entwickelt sich während der ganzen Operation salzsaures Gas in reichlicher Menge. Nach ungefähr zweistündiger Reaction wird kein Chlor mehr absorbirt. Man reinigt das so erhaltene Product, indem man bei einer Temperatur, die etwas unter seinem Siedepunkt liegt, einen raschen Kohlensäurestrom hindurchleitet, und es sodann ein- oder zweimal rectificirt.

Das Chlorbutyrylhydrür ist eine klare, farblose Flüssigkeit, die mit grünumsäumter Flamme brennt, schwerer als Wasser ist, sich darin nicht löst, in allen Verhältnissen aber in Alkohol und Aether löslich ist. Die weingeistige Lösung wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht getrübt. Der Geruch ist stark und durchdringend, der Dampf reizt zu Thränen.

Bei einer 141° nahe liegenden Temperatur tritt es in volles Sieden und kann unverändert überdestillirt werden.

Das Chlorbutyrylhydrür ist mit dem Butyrylchlorür isomer, es verwandelt aber nicht wie letzteres den Alkohol in Buttersäureäther, und das Ammoniak in Butyramid.

Bichlorbutyrylhydrür, zweifach gechlortes Butyral, $C_8H_6Cl_2O_2$. Wenn man in das Butyrylhydrür im Sonnenlichte ungefähr drei Stunden lang Chlorgas leitet, so bemerkt man einen Zeitpunkt, an welchem

---

1) Chancel (1845), Journ de Pharm. (3) VII. p. 348.

kein Chlor mehr absorbirt wird; dadurch wird die Beendigung der zweiten Phase angedeutet.

Man hat eine ölige Flüssigkeit, die gegen 200° siedet, und welche in die vorhergehende Verbindung gereinigt wird.

Quadrichlorbutyrylhydrür, vierfach gechlortes Butyral, $C_8 H_4 Cl_4 O_2$. Wenn man fortfährt, in das Bichlorbutyrylhydrür Chlorgas zu leiten und dazu immer das Sonnenlicht einwirken lässt, so beginnt die Salzsäuregasentwickelung, die einige Zeit lang aufgehört hatte, von Neuem mit Heftigkeit; die Entwickelung dauert mehrere Tage fort, und man muss die dem Sonnenlichte ausgesetzte Flüssigkeit selbst etwas erwärmen, damit die Reaction vollständig beendigt werde.

Das Endproduct erscheint als eine sehr schwere, zähe Flüssigkeit, die nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol und Aether löslich ist. Es gelangt erst bei sehr hoher Temperatur ins Sieden und zersetzt sich bei der Destillation.

§ 1031. Das Phosphorsuperchlorid wirkt heftig auf das Butyral ein und bildet eine ölartige Flüssigkeit, die man mit vielem Wasser wäscht, wiederholt mit einer Lösung von kohlensaurem Natron schüttelt, und endlich das Product über Chlorcalcium rectificirt.

Es erscheint als eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, die stark riecht und beissend schmeckt. Es ist unlöslich in Wasser und schwimmt auf demselben; in Alkohol und Aether ist es in allen Verhältnissen löslich. Die weingeistige Lösung wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht getrübt.

Es siedet etwas über 100°. Es ist entzündlich und brennt mit grünumsäumter Flamme.

Nach Chancel enthält es $C_8 H_7 Cl$ und hat demnach dieselbe Zusammensetzung wie das gechlorte Tetrylen (§ 1049).

Methyl-, Aethyl- und Trityldérivate des Butyrylhydrürs.

§ 1032. **Butyron** [1]), $C_{14} H_{14} O_2$. Dieser Körper, ein Product der trocknen Destillation des buttersauren Kalkes, ist homolog

1) Chancel (1844), Compt. rend. XVIII. p. 1023; Journ. de Pharm. (3) VII. p. 116; XIII. p. 462; Ann. der Chem. und Pharm. LII. p. 296; Journ. für prakt. Chem. XXXIII. p. 453; Pharm Centralbl. 1845 p. 62.

mit dem Aceton (Bd. I., Seite 781) und dem Propion (Bd. II., Seite 496); er ist zu betrachten als Butyrylhydrür, in welchem 1 At. Wasserstoff durch sein Aequivalent Trityl (§ 1023) ersetzt worden ist:

$$\text{Butyrylhydrür} \quad \left. \begin{matrix} C_8 H_7 O_2 \\ H \end{matrix} \right\},$$

$$\text{Butyron} \quad \left. \begin{matrix} C_8 H_7 O_2 \\ C_6 H_7 \end{matrix} \right\}.$$

Wenn man eine kleine Menge reinen und trocknen buttersauren Kalk vorsichtig erhitzt, so zersetzt sich das Salz in kohlensauren Kalk und in fast reines Butyron, das bei der Destillation übergeht. Wenn die zur Reaction erforderliche Temperatur nicht überschritten wird, und man nur wenige Gramme Substanz anwendet, so erhält man keine Spur von Kohlenabsatz.

Die Reaction lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underbrace{2\, C_8 H_7 Ca O_4}_{\text{Buttersaurer Kalk.}} = \underbrace{2\,(C O_2,\ Ca O)}_{\text{Kohlensaurer Kalk.}} + \underbrace{C_{14} H_{14} O_2}_{\text{Butyron.}}.$$

Wenn man jedoch grössere Mengen von buttersaurem Kalk destillirt, so ist die Reaction keineswegs so nett; die bei der Destillation übergehenden Producte sind gefärbt und sehr complicirt, und der Rückstand enthält viel Kohle. 100 Th. trockner buttersaurer Kalk geben 42—43 Th. rohes Butyron. Dieses Product besteht aus drei verschiedenen Substanzen, die man durch Benutzung ihrer verschiedenen Flüchtigkeit von einander trennen kann; es enthält Butyral, das vollständig bei 95° übergeht, Butyron, das ungefähr bei 144° zu sieden beginnt und ein minder flüchtiges Oel, wahrscheinlich ein Kohlenwasserstoff, der gegen 230° siedet. Man rectificirt daher das rohe Butyron und fängt nur die zwischen 140 und 145° übergehende Flüssigkeit auf, die man wiederholt destillirt, bis ihr Siedepunkt constant geworden.

Im reinen Zustande ist das Butyron farblos und wasserhell, von durchdringendem eigenthümlichen Geruche und brennendem Geschmacke; sein spec. Gewicht = 0,83. Es beginnt bei ungefähr 144° zu sieden; seine Dampfdichte = 4,0 = 4 Vol. für die Formel $C_{14} H_{14} O_2$. In einem Gemisch aus Aether und fester Kohlensäure, erstarrt es zu einer krystallinischen Masse.

Es ist fast unlöslich in Wasser, in allen Verhältnissen löslich in Alkohol. Es ist leicht entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme.

An der Luft färbt es sich nicht, obgleich es mit der Zeit eine ziemlich beträchtliche Menge Sauerstoff absorbirt.

Wenn man Butyron mit mittelstarker Salpetersäure nach gleichem Volumen mischt, so scheidet sich das Butyron auf der Oberfläche zuerst roth, dann grün gefärbt aus; wird der das Gemisch enthaltende Kolben mässig erwärmt, so findet nach einigen Augenblicken stürmische Einwirkung statt, es entwickeln sich rothe Dämpfe und besonders Kohlensäuregas in reichlichster Menge, und der Rückstand enthält Nitropropionsäure. Chancel fand, dass bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das Butyron, sich stets eine ziemlich bedeutende Menge einer flüchtigen Flüssigkeit bildet, welche der späteren Einwirkung der Salpetersäure vollkommen widersteht; dieses Product ist stickstofffrei, leichter als Wasser, darin unlöslich, siedet ungefähr bei 125° und besitzt denselben Geruch wie das buttersaure Aethyloxyd. Bei der Analyse gab es Zahlen, die genau mit der Formel $C_{14} H_{14} O_4$, d. i. Butyron plus 2 At. Sauerstoff übereinstimmen. Wenn, wie wir annehmen, das Butyron Trityl-Butyrylür ist, so kann das oxydirte Butyron nichts Anderes sein, als buttersaures Trityloxyd, d. h. Trityl-Buttersäureäther

$$\left.\begin{matrix} C_8 H_7 O_2 . O \\ C_6 H_7 O_2 \end{matrix}\right\} .$$

Es wäre von Interesse, diese Hypothese durch den Versuch bestätigt zu sehen.

Mit Chromsäure zusammengebracht, entzündet sich das Butyron sogleich.

§ 1033. Mit Phosphorsuperchlorid destillirt, giebt das Butyron eine Verbindung, welche Chancel *Chlorbutyren*, $C_{14} H_{13} Cl$ nennt, während sich zugleich Salzsäure entwickelt. Die Reaction ist wahrscheinlich folgende:

$$\underbrace{C_{14} H_{14} O_2}_{\text{Butyron.}} + P Cl_5 = \underbrace{C_{14} H_{13} Cl}_{\text{Chlorbutyren.}} + H Cl + \underbrace{P O_2 Cl_3}_{\text{Phosphoroxychlorür.}}$$

Das Chlorbutyren erscheint als farblose, in Wasser unlösliche, auf demselben schwimmende Flüssigkeit von durchdringendem Ge-

ruch. Es siedet bei 116°. Es löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol. Es ist entzündlich und brennt mit grünumsäumter Flamme; seine weingeistige Lösung wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt.

Wasserfreie Buttersäure.

Syn.: Buttersaure Buttersäure.

Zusammensetzung: $C_{16} H_{14} O_6 = C_8 H_7 O_3, C_8 H_7 O_3$.

§ 1034. Dieser Körper[1]) bildet sich bei der Einwirkung von Butyrylchlorür auf buttersaures Alkali.

Man erhält die wasserfreie Buttersäure leicht, indem man 4 Th. trocknes buttersaures Natron auf 2 Th. Phosphoroxychlorid einwirken lässt; man verfährt wie bei der Darstellung der wasserfreien Essigsäure (siehe Bd. I., Seite 795), indem man das Phosphoroxychlorid tropfenweise auf das buttersaure Salz fallen lässt. Nach beendigter Einwirkung unterwirft man das Product der Destillation; man destillirt es nochmals über buttersaures Natron, um es von dem noch nicht umgewandelten Chlorbutyryl zu befreien, und rectificirt es zuletzt, wobei man nur das bei 190° Uebergehende auffängt. Das bei einer niedrigeren Temperatur Uebergehende enthält eine gewisse Menge Buttersäurehydrat, deren Bildung sich fast nicht vermeiden lässt, da das buttersaure Natron ein zerfliessliches Salz ist.

Die wasserfreie Buttersäure lässt sich auch darstellen, indem man in einer Retorte 5 Th. Chlorbenzoyl und 8 Th. trocknes buttersaures Natron mischt. Die wasserfreie Buttersäure destillirt dann bei dem Erhitzen des Gemenges über. Man reinigt sie, indem man sie zuerst über buttersaures Natron, dann für sich allein rectificirt.

Die wasserfreie Buttersäure ist eine farblose, leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 0,978 spec. Gewicht bei 12,5°. Ihr Geruch ist sehr stark, aber nicht so unangenehm, wie der der gewässerten Buttersäure; er erinnert an den des Buttersäureäthers. Sie siedet bei etwa 190°; ihre Dampfdichte = 5,38.

Sie wird durch Feuchtigkeit allmälig zu Buttersäurehydrat.

---

1) Gerhardt (1852), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXVII. p. 318, Ann. der Chemie und Pharm. LXXXVII. p. 155; Journ. für prakt. Chem. LXI. p. 296; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1852 p. 452.

Bei Zusatz dieser Verbindung zu Wasser mischt sie sich nicht sogleich damit, sondern schwimmt auf der Oberfläche in Gestalt eines farblosen Oeles.

Die wasserfreie Buttersäure erhitzt sich beim Zusammenbringen mit Anilin und es bildet sich *Butyranilid* (Phenyl-Butyramid).

Buttersäure.

Zusammensetzung: $C_8 H_8 O_4 = C_8 H_7 O_3, HO$.

§ 1035. Die Buttersäure[1]) findet sich in der Natur frei, als Salz oder in Glycerinverbindungen. Chevreul stellte sie zuerst durch Verseifen der Kuh- oder Ziegenbutter mit Alkalien dar. J. Scherer fand sie in kleiner Menge in der Fleischflüssigkeit der Menschen und Thiere. Berzelius beobachtete sie einmal im Menschenharn[2]). In kleiner Menge findet sie sich neben anderen homologen Säuren im Schweiss[3]), so wie im Leberthran[4]). Das Pflanzenreich liefert gleichfalls diese Säure; nach Redtenbacher findet sie sich im Johannisbrot (*Ceratonia siliqua*) in beträchtlicher Menge (durch Destillation mit Schwefelsäure gaben $2^1/_2$ Kilogr. Johannisbrot ungefähr 30 Gr. Buttersäure)[5]). v. Gorup fand Buttersäure in den Früchten des Seifenbaumes (*Sapindus saponaria*) und in den Tamarinden (*Tamarindus indica*)[6]); nach R. F. Marchand scheint die Milch

1) Chevreul (1814), Ann. de Chim. et de Phys. XXIII. p. 23; Recherches sur les corps gras 115, 209; Pelouze und Gélis, Ann. de Chim. et de Phys. (3) X. p. 434; Ann. der Chem. und Pharm. XLVII. p. 241; Lerch, Ann. der Chem. und Pharm. XLIX. p. 217.

2) J. Scherer, Ann. d. Chemie u. Pharm. LXIX. p. 196; Pharm. Centralbl. 1849 p. 381; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1849 p. 531; Berzelius, Poggend. Annal. XVIII. p. 84.

3) E. Schottin (1851), Schmidt's Jahrb. für die gesammte Medicin LXXIV. p. 8; Brendecke, Archiv der Pharm. (2) LXX. p. 34; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1852 p. 704.

4) De Jongh, Pharm. Centralbl. 1845 p. 696; R. Wagner, Journ. für prakt. Chem. XLVI. p. 155; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1849 p. 435.

5) Redtenbacher, Ann. der Chem. und Pharm. LVII. p. 177; Pharm. Centralbl. 1846 p. 269.

6) v. Gorup-Besanez, Ann. der Chem. und Pharm. LXIX. p. 369; Journ. für prakt. Chem. XLVI. p. 151; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 545.

des Kuhbaumes (*Palo de vaca*) buttersaure Magnesia zu enthalten [1]).

Die Buttersäure ist ein häufiges Umsetzungsproduct organischer Substanzen. Sie bildet sich nicht selten bei der Destillation derselben mit oxydirenden Agentien. So erhält man Buttersäure (mit anderen flüchtigen fetten Säuren gemengt, wenn man Caseïn, Fibrin, Albumin und Leim mit Schwefelsäure und Braunstein oder mit zweifach chromsaurem Kali destillirt [2]); sie entsteht ferner beim Behandeln des Coniins [3]), der Oelsäure mit Salpetersäure [4]) etc. etc.

Auch die trockene Destillation kann Veranlassung zur Bildung von Buttersäure geben: Zeise beobachtete in der That die Gegenwart von buttersaurem Ammoniak im Tabaksrauche [5]).

Endlich die wichtigste Bildungsweise der Buttersäure, hinsichtlich der Darstellung derselben, bietet uns die Umsetzung des Zuckers, der Stärke und ähnlicher Substanzen, wenn sie mit stickstoffhaltigen Substanzen zusammengebracht werden, die als Fermente zu wirken im Stande sind. Pelouze und Gélis fanden, dass die Buttersäure aus allen den stärkemehl- und zuckerartigen Substanzen dargestellt werden kann, welche in Milchsäure übergehen können; solche Substanzen sind der Rohrzucker, der Krümelzucker, der nichtkrystallisirbare Zucker, der Milchzucker, die Stärke, das Dextrin u. s. w. Alle diese Körper geben unter Wasser bei einer Temperatur von 25—30° mit altem Käse, faulem Kleber und ähnlichen in Zersetzung begriffenen stickstoffhaltigen Substanzen zusammengebracht, in die Milchsäuregährung über, und verwandeln sich endlich in Buttersäure. Diese Umwandelung ist mit Kohlensäure- und Wasserstoffentwickelung begleitet:

$$\underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Milchsäure.}} = \underbrace{C_8H_8O_4}_{\text{Buttersäure.}} + 4\,CO_2 + 2\,H_2.$$

1) R. F. Marchand, Journ. für prakt. Chem. XXI. p. 43; XXXII. p. 506.

2) Guckelberger, Ann. der Chem. und Pharm. LXIV. p. 39 und 79; Pharm. Centralbl. 1848 p. 37 und 53; Liebig und Kopp's Jahresb. 1847—48 p. 947.

3) Blyth (1849), Ann. der Chem. und Pharm. LXX. p. 73.

4) Redtenbacher, Ann. der Chem. und Pharm. LXIV. p. 39 und 79.

5) Zeise, Journ. für prakt. Chem. XXIX. p. 388; Ann. der Chem. u. Pharm. XLVII. p. 215.

Auf diese Weise erklärt sich die häufige Bildung der Buttersäure aus den verschiedensten Pflanzentheilen, die bei Gegenwart von Feuchtigkeit verändert werden. Ohne Zweifel hat sich die Buttersäure, die einige Chemiker in angegangenem Korn [1]), in unter Wasser in Fäulniss übergegangenen Erbsen und Bohnen [2]), in gegohrener Eibischwurzel, gegohrenen Quittenkernen, Lilienzwiebeln [3]) u. s. w. fanden, ebenfalls durch Umsetzung von Zucker und Stärkmehl gebildet.

Die als Fermente sich verhaltenden stickstoffhaltigen Substanzen können bei der Fäulniss aber auch selbst, ohne dass eine zuckerartige Substanz vorhanden ist, Buttersäure bilden. So beobachtete Wurtz [4]), als er feuchtes Fibrin im Sommer liegen liess, dass dasselbe nach Verlauf von acht Tagen vollständig zerflossen war und die Flüssigkeit alsdann buttersaures und essigsaures Ammoniak enthielt. Es ist übrigens durch die Versuche von Iljenko und Laskowski [5]) bekannt, dass faulender Käse buttersaures Ammoniak, so wie die Ammoniaksalze der Valeriansäure, Capronsäure und der anderen homologen Säuren enthält.

§ 1036. Die Anwendung der Butter zur Darstellung ist umständlich, wegen der geringen Ergiebigkeit kostspielig und das Präparat nur schwierig frei von anderen flüchtigen fetten Säuren, wie Capronsäure, Caprylsäure und Caprinsäure zu erhalten. Chevreul beginnt damit, die Butter von dem grössten Theile der festen Fette zu befreien, welche bei der Verseifung nur nicht flüchtige Säuren (Margarin- und Oelsäure) liefern. Er erhält zu diesem Zwecke Butter längere Zeit bei einer Temperatur von + 16—19°, wobei Elaïn und Butyrin flüssig bleiben und das feste Fett sich nach und nach so vereinigen lässt, dass der flüssige Theil abgiessbar wird. Diesen flüssigen Theil übergiesst man, um es vollständiger von der Butter zu trennen, mit dem gleichen Gewicht wasserfreien Alkohols und schüttelt ihn damit innerhalb 24 Stunden öfters und bei 19°.

---

1) L. L. Bonaparte, Compt. rend. XXI. p. 1076.

2) Erdmann und Marchand, Journ. für prakt. Chem. XXIX. p. 465.

3) Larocque, Journ. de Pharm. (3) VI. p. 349; X. p. 103; Pharm. Centralbl. 1845 p. 218.

4) A. Wurtz, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XI. p. 253; Ann. der Chem. und Pharm. LII. p. 291; Pharm. Centralbl. 1844 p. 495.

5) Iljenko und Laskowski, Ann. der Chem. und Pharm. LV. p. 78.

Der Alkohol nimmt das mehr oder minder unreine Butyrin auf. Man verseift das Butyrin mit Kalihydrat (4 Th. auf 10 Th. Butyrin) und zersetzt die in einer grossen Menge Wasser gelöste Säure vermittelst überschüssiger Weinsäure oder Phosphorsäure. Man filtrirt, um die fixen fetten Säuren zu beseitigen, wäscht dieselben gut aus und destillirt das mit den Waschwässern vereinigte Filtrat. Das Product der Destillation enthält Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure und Caprinsäure (zuweilen auch nach Lerch Vaccinsäure). Man sättigt die Flüssigkeit mit Baryt und dampft sodann bei gelinder Wärme zur Trockne ab. Hierauf trennt man die vier Barytsalze mit Hülfe ihrer verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse durch aufeinanderfolgende Krystallisationen nach einer Methode, die später beschrieben werden wird. Der buttersaure Baryt ist das löslichste dieser Salze.

Lerch verseift die Butter in einer Destillirblase mit Kalilauge, übersättigt mit verdünnter Schwefelsäure und destillirt, bis die Hälfte der Flüssigkeit übergegangen ist; sodann setzt er Wasser zum Rückstand und destillirt von Neuem, bis das übergehende Wasser Lakmuspapier nicht mehr röthet. Das Destillat ist milchig und mit einer Fettschicht bedeckt, welche aus Caprylsäure und Caprinsäure besteht; man behandelt diese Schicht und den wässrigen Theil mit Barytwasser, vereinigt alle Barytflüssigkeiten und verdampft sie zur Trockne. Der Rückstand, dessen Gewicht sich ungefähr auf 10 Proc. vom Gewicht der angewendeten Butter beläuft, besteht aus einem in Wasser löslicheren Theil, Buttersäure und Capronsäure enthaltend, und aus einem darin minder löslichen Theil, der Caprinsäure und Caprylsäure enthält. Man behandelt den Gesammtrückstand mit der sechsfachen Gewichtsmenge siedendem Wasser, trennt den weniger löslichen Theil vermittelst eines Filters und dampft das Filtrat zum Krystallisiren ab. Wenn man zuerst seideglänzende, an der Luft unveränderliche, dem benzoësauren Kalk ähnliche Nadeln von capronsaurem Kalk erhält, so ist in der Mutterlauge buttersaurer Kalk enthalten; erhält man dagegen anfangs stark efflorescirende Warzen von der Grösse einer Nuss, so bestehen die Krystalle aus vaccinsaurem Baryt; dadurch wird die Abwesenheit der Buttersäure und der Capronsäure in der angewendeten Butter dargethan. Die Nadeln von capronsaurem Baryt setzen sich fast vollständig ab, wenn man den geeigneten Concentrationsgrad der Flüssigkeit wahrnimmt; man presst sie aus und reinigt sie durch Umkrystallisiren. Die durch

die Sonnenwärme verdunstete Mutterlauge giebt zuerst noch einige Nadeln von capronsaurem Baryt, die man durch Umkrystallisiren reinigt und sodann perlmutterglänzende Schuppen von buttersaurem Baryt, die man gleichfalls umkrystallisirt. Durch Zersetzen mit einer Mineralsäure stellt man daraus die Buttersäure dar.

Wenn es sich um die Darstellung grösserer Mengen Buttersäure handelt, so ist in allen Fällen die Gährungsmethode von Pelouze und Gélis vorzuziehen: Man mischt zu einer Zuckerlösung, die 10° am Saccharimeter zeigt, eine kleine Menge Caseïn und so viel Kreide, dass die später sich bildende Buttersäure gesättigt wird. Dieses Gemenge wird bei einer constanten Temperatur von 25 — 30° ruhig stehen gelassen; die Gährung ist anfangs Schleimgährung, sodann Milchsäuregährung und geht endlich in Buttersäuregährung über. Die dabei stattfindenden Zersetzungen sind bald auf einanderfolgend, bald finden sie zu gleicher Zeit statt, ohne dass es möglich ist, den Gang der Zersetzung zu reguliren. Sobald nach Verlauf von mehreren Wochen alle Gasentwickelung aufgehört hat, ist die Operation beendigt und die Flüssigkeit enthält nur buttersauren Kalk. Diese Darstellung scheint um so besser zu gelingen, je grössere Quantitäten Substanz man anwendet. Man zertheilt 1 Kilogramm dieses buttersauren Kalkes in 3 — 4 Kilogr. Wasser, zu welchem man 300 bis 400 Gramme käufliche Salzsäure setzt. Man hängt das Gemisch in einen Destillirapparat und erhält es im Sieden, bis ungefähr 1 Kilogr. Flüssigkeit überdestillirt ist. Man bringt das Destillat mit Chlorcalcium zusammen, wodurch sich zwei Flüssigkeiten von verschiedenem Gewicht bilden. Die obere Flüssigkeitsschicht ist Buttersäure; man hebt sie mit einer Pipette ab und destillirt sie aus einer mit einem Thermometer versehenen Retorte. Die zuerst übergehenden Portionen sind mehr oder weniger wasserhaltig; der anfangs ziemlich niedrige Siedepunkt steigt schnell bis auf 164°, wo er stationär bleibt. Man rectificirt das Product.

Bensch[1]) hat das vorstehende Verfahren vortheilhaft abgeändert. Dieser Chemiker benutzt das nämliche Gemenge von Rohrzucker, Kreide etc., das zur Darstellung der Milchsäure (§ 452) angewendet wird. Lässt man dieses Gemisch länger als 10 Tage bei 35° stehen

---

1) Bensch, Ann. der Chem. und Pharm. LXI. p. 177; Pharm. Centralblatt 1847 p. 405; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 554.

und erneuert das verdunstende Wasser, so wird die Masse minder dünnflüssiger, es steigen Gasblasen aus der Flüssigkeit auf, nach 5—6 Wochen ist die Milchsäure in Buttersäure übergegangen und die Gasentwickelung hört auf. Man mischt nun die Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen kalten Wassers und fügt eine Auflösung von 4 Kilogr. krystallisirtem kohlensauren Natron hinzu, filtrirt den kohlensauren Kalk ab, wäscht ihn aus, dampft die Flüssigkeit bis auf 5 Liter ein und vermischt sie vorsichtig mit 2³/₄ Kilogr. Schwefelsäure, welche zuvor mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt worden ist. Es scheidet sich die Buttersäure als eine dunkel gefärbte ölige Schicht auf der Lösung des sauren schwefelsauren Natrons ab; sie kann mit einem Scheidetrichter leicht getrennt werden. Die Lösung von zweifach schwefelsaurem Natron unterwirft man der Destillation, wobei man kein Stossen zu befürchten hat; das Destillat sättigt man mit kohlensaurem Natron, scheidet die Buttersäure nach dem Eindampfen ebenfalls mit Schwefelsäure ab und rectificirt die rohe Buttersäure, nachdem man auf je 1 Kilogr. 60 Gr. Schwefelsäure zugesetzt hat, um die Abscheidung von wasserfreiem Glaubersalz, welches heftiges Stossen verursachen würde, zu verhüten. Die rectificirte verdünnte Buttersäure sättigt man mit geschmolzenem Chlorcalcium, wodurch die Essigsäure abgeschieden wird und unterwirft sie einer nochmaligen Rectification. Die zuerst übergehende Buttersäure enthält Wasser und Spuren von Salzsäure, dann folgt concentrirte Buttersäure, in der Retorte bleibt eine geringe Quantität Chlorcalcium und braungefärbte Buttersäure.

Bensch erhielt aus 3 Kilogr. Rohrzucker 840 Gr. Buttersäure. Er hebt den Vortheil der Anwendung der Schwefelsäure zur Zersetzung des buttersauren Kalkes hervor, da diese Säure mit der Substanz sich nicht aufbläht, wie es bei Anwendung der Salzsäure der Fall ist; das Product wird auch weit reiner.

Eine andere von Schubert [1]) vorgeschlagene Abänderung des Verfahrens besteht darin, den Käse durch Fleisch (1 Th.) und den Zucker durch Stärkekleister (4 Th.) oder durch mit Wasser angerührte gekochte Kartoffeln zu ersetzen. Die Gährung ist nach 5—6 Tagen beendigt. Nach Nicklès [2]) hat letzteres Verfahren ausser

---

1) Schubert, Journ. für prakt. Chem. XXXVI. p. 47.

2) Nicklès, Compt. rend. des trav. de Chim. 1846 p. 320.

der grossen Wohlfeilheit auch noch das für sich, dass es im kleinen Masstab und bei veränderlicher Temperatur ausführbar ist.

§ 1037. Die Buttersäure ist eine vollkommen farblose, durchsichtige, sehr bewegliche Flüssigkeit, deren Geruch zugleich an Essig und an alte Butter erinnert. Ihr Geschmack ist sehr sauer und brennend. Sie löst sich in allen Verhältnissen in Wasser, Weingeist und Holzgeist. Sie siedet gegen 164° (Pelouze und Gélis; bei 157° und 760 Millimeter Druck nach H. Kopp), und destillirt ohne merkliche Veränderung über. Ihr Dampf ist entzündlich und brennt mit blauer Flamme. Sie wird bei — 20° noch nicht fest, in einem Gemisch von Aether und fester Kohlensäure krystallisirt sie aber in breiten Schuppen. Sie greift die Haut an gleich den stärksten Säuren.

Das spec. Gewicht der flüssigen Säure ist 0,9886 bei 0°, 0,9739 bei 15°, 0,9675 bei 25° (H. Kopp). Das spec. Gewicht eines Gemenges von 2 Th. Säure und 1 Th. Wasser ist gleich 1,00287 (Chevreul). Ihre Dampfdichte variirt je nach der Temperatur; bei 261° = 3,7 = 4 Volumen (Cahours).

Concentrirte Schwefelsäure verändert die Buttersäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht; beim Erwärmen schwärzt sich die Lösung und es entwickelt sich schweflige Säure; der grösste Theil der Buttersäure destillirt jedoch unverändert über.

Salpetersäure löst die Buttersäure in der Kälte ohne Zersetzung auf; wenn man aber letztere lange Zeit mit Salpetersäure von 1,40 spec. Gewicht kocht, so verwandelt sie sich in Bernsteinsäure; die Reaction ist jedoch eine sehr langsame, nach Dessaignes[1]) waren 30 Gr. Buttersäure durch 240 stündiges Kochen noch nicht vollständig in Bernsteinsäure übergeführt:

$$\underbrace{C_8H_8O_4}_{\text{Buttersäure.}} + 6\,O = \underbrace{C_8H_6O_8}_{\text{Bernsteinsäure.}} + 2\,HO.$$

Jodsäure wirkt in der Kälte auf Buttersäure nicht ein.

Chlor wird von der Buttersäure in grosser Menge und rasch unter Zersetzung absorbirt. Bringt man einige Tropfen Buttersäure im Sonnenlicht in einen Ballon mit trocknem Chlorgas, so entsteht Salzsäure und Oxalsäure, welche die Wände des Ballons überzieht;

---

1) Dessaignes (1850), Compt. rend. XXX. p. 50; Ann. der Chem. und Pharm. LXXIV. p. 361; Journ. f. prakt. Chem. XLIX. p. 405; LI. p. 463; Pharm. Centralbl. 1850 p. 236; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1850 p. 377.

letztere ist mit zäher und in Wasser unlöslicher Bichlorbuttersäure getränkt. Leitet man Chlorgas im directen Sonnenlichte in einen Liebig'schen Kugelapparat, der mit Buttersäure gefüllt ist, so bildet sich nun Bichlorbuttersäure (173—176 Proc. vom Gewicht der angewendeten Buttersäure) und Salzsäure. Fortgesetzte Einwirkung von Chlor verwandelt die Bichlorbuttersäure in Quadrichlorbuttersäure.

Jod wirkt selbst in der Wärme auf Buttersäure nicht ein.

Phosphorsuperchlorid verwandelt die Buttersäure in Butyrylchlorür, Phosphoroxychlorür und Salzsäure:

$$\underbrace{C_8H_8O_4}_{\text{Buttersäure.}} + PCl_5 = \underbrace{C_8H_7O_2Cl}_{\text{Butyrylchlorür.}} + PCl_3O_2 + HCl.$$

Metallderivate der Buttersäure. Buttersaure Salze.

§ 1038. Die Buttersäure ist eine einbasische Säure:

Neutrale buttersaure Salze $C_8H_7MO_4 = C_8H_7O_3, MO$.

Im vollkommen trocknen Zustande sind die buttersauren Salze ohne Geruch, im feuchten Zustande dagegen riechen sie stark nach Butter. Sie sind fast alle im Wasser löslich und krystallisirbar; auf Wasser gebracht, zeigen sie oft drehende Bewegungen ähnlich dem Campher.

Viele buttersaure Salze geben bei der trocknen Destillation Butyron.

Buttersaures Ammoniak. Zerfliessliches Salz. Bei der Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure giebt es Butyronitril (§ 203).

Buttersaures Kali, $C_8H_7KO_4$ (getrocknetes). Es krystallisirt verworren und blumenkohlähnlich. Es ist zerfliesslich und löst sich in 0,8 Th. Wasser von 15°.

Bei der Destillation von buttersaurem Kali mit einem gleichen Gewicht arseniger Säure, bilden sich reichlich übelriechende Gase, und während zugleich viel Arsenik reducirt wird, destillirt eine saure wässrige Flüssigkeit über, auf deren Boden sich ein durch Arsenik schwarz gefärbtes Oel befindet, das den Kakodylgeruch[1]) (*Tritylarsenitür*, § 1026 c) besitzt.

---

1) Wöhler, Ann. der Chem. und Pharm. LXVIII. p. 127.

Buttersaures Natron, $C_8H_7NaO_4$ (getrocknetes). Es gleicht dem Kalisalz, ist aber minder zerfliesslich.

Buttersaures Baryt, $C_8H_7BaO_4 + 2$ Aq. und 4 Aq. Es krystallisirt nach Chancel mit verschiedenem Wassergehalt, je nachdem man es in der Wärme oder in der Kälte erhält. Lässt man es in der Kälte krystallisiren, so erhält man abgeplattete, biegsame, vollkommen durchsichtige Säulen, welche 18,8 Proc. = 4 At. Krystallwasser enthalten. Bei einer Temperatur unter 100° schmelzen diese Krystalle zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, ohne an Gewicht zu verlieren. Auf der Oberfläche des Wassers erzeugen sie drehende Bewegungen. 1 Th. Salz löst sich bei + 10° in 2,77 Th. Wasser.

Aus einer heissen concentrirten Lösung krystallisirt, enthält dieses Salz 10,5 Proc. = 2 At. Krystallwasser und schmilzt nicht bei 100°.

Lerch erhielt den buttersauren Baryt in perlmutterglänzenden Blättchen und in körnigen Krusten; die Krystalle waren stets wasserfrei und schmelzen nicht bei 100°.

Buttersaurer Strontian, $C_8H_7SrO_4$ (getrockneter). Er bildet lange abgeplattete, schmelzbare Säulen, die sich bei 4° in 3 Th. Wasser auflösen.

Buttersaurer Kalk, $C_8H_7CaO_4$ (bei 140°). Er bildet durchsichtige, schmelzbare Nadeln, welche ziemlich leicht ihr Krystallwasser einbüssen. Er löst sich in 5,69 Th. Wasser von 15° unter drehender Bewegung. Bei der trocknen Destillation giebt er neben anderen Producten ein Oel, welches aus Butyron und Butyral besteht.

Buttersaure Magnesia, $C_8H_7MgO_4 + 5$ Aq. Sie bildet weisse, fettglänzende, der Borsäure ähnliche Blättchen, die auf Wasser gebracht, rotiren und sich leicht auflösen. Das Krystallwasser entweicht daraus leicht.

Buttersaures Zinkoxyd, $C_8H_7ZnO_4$ (getrocknetes). Man erhält es leicht durch Sättigen von verdünnter Buttersäure mit frisch gefälltem kohlensauren Zinkoxyd und Abdampfen der Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz. Das Salz krystallisirt beim Erkalten in leichten perlmutterglänzenden Blättchen, die Krystallwasser enthalten. Das krystallisirte Salz schmilzt gegen 100° und zersetzt sich bei höherer Temperatur, unter Entwickelung von sauren Dämpfen und später von wasserfreiem Salz, Kohlensäure und Butyron. Das

wasserfreie Salz schmilzt bei 140°; es ist weiss, glimmerartig und fett anzufühlen.

Wasser löst es unverändert auf; beim Kochen der Lösung entweicht aber Buttersäure, indem zugleich ein unlösliches basisches Zinksalz sich bildet[1]).

Buttersaures Kupferoxyd, $C_8 H_7 Cu O_4 + Aq$. Es enthält im krystallisirten Zustande nach Liès-Bodart und nach v. Alth 1 At. Wasser; Pelouze und Gélis nehmen dagegen 2 At. Wasser darin an; von Alth fand bei der Analyse:

	v. Alth.	*Theorie.*
Buttersaures Kupferoxyd .	92,80	92,98
Wasser	7,20	7,02.

Es bildet schöne grüne Krystalle, welche dem triklinoëdrischen Systeme angehören[2]).

Es ist sehr wenig löslich in Wasser. Man kann es direct oder durch doppelte Zersetzung darstellen, indem man ein Kupfersalz mit einer Lösung von buttersaurem Kali mischt. Es bildet sich ein bläulicher Niederschlag, den man aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Die Flüssigkeit zersetzt sich jedoch durch fortgesetztes Sieden, wobei sich ein basisches Salz bildet und eine gewisse Menge Buttersäure frei wird. Die Krystalle werden erst bei einer Temperatur über 100° trocken.

Die Buttersäure erzeugt unmittelbar in der Lösung von essigsaurem Kupferoxyd einen bläulichweissen Niederschlag.

Das buttersaure Kupferoxyd zersetzt sich bei ungefähr 250° vollständig; die Zersetzungsproducte sind: eine flüchtige Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften der vollkommen reinen Buttersäure besitzt, ein Gasgemenge, aus fast gleichen Volumen Kohlensäure und Kohlenwasserstoff bestehend, und ein Rückstand von sehr fein zertheiltem Kupfer, das mit einer ziemlich bedeutenden Menge Kohle gemengt ist. Wird buttersaures Kupferoxyd rasch und stark erhitzt, so bildet sich neben anderen Producten eine weisse krystal-

---

1) Larocque, Recueil des trav. de la Soc. d'émul. pour les scienc. pharm. Janv. 1847 p. 44.

2) v. Alth (1854), Ann. der Chem. und Pharm. XCI. p. 176; Journ. für prakt. Chem. LXIII. p. 180.

linische Substanz, die nichts anderes ist als *buttersaures Kupferoxydul* [1]).

Buttersaures Eisenoxyd. Wenn man ein Gemenge von arabischem Gummi, Eisen, Gyps und Wasser lange Zeit in einem schlecht verschlossenen Gefässe stehen lässt, so bildet sich buttersaures Eisenoxyd, gemengt mit essigsaurem, mit magnetischem Eisenoxyduloxyd und mit reinem Eisenoxyd [2]).

Buttersaures Bleioxyd. *α*) Das *neutrale Salz*, $C_8 H_7 Pb O_4$ (krystallisirtes). Man erhält es in feinen, seidenglänzenden Nadeln, wenn man Bleioxyd in überschüssiger wässriger Buttersäure auflöst und die Lösung über Schwefelsäure stehen lässt. Buttersäure fällt aus einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd das nämliche Salz in Gestalt eines schweren Oeles, welches nach einiger Zeit erstarrt.

β) Das *basische Salz*, $C_8 H_7 Pb O_4$, 2 PbO (getrocknet). Die buttersauren Alkalien bewirken in basisch essigsaurem Bleioxyd einen weissen, reichlichen Niederschlag.

Wenn man ein Gemenge von Essigsäure und Buttersäure mit Bleioxyd sättigt, so bilden sich bald Nadeln von basisch buttersaurem Bleioxyd, welche begierig Kohlensäure aus der Luft aufnehmen und sich wegen des beigemengten essigsauren Bleioxydes in Wasser lösen [3]).

Buttersaures Quecksilberoxydul. Buttersaures Kali bildet in salpetersaurem Quecksilberoxydul farblose, glänzende, dem essigsauren Quecksilberoxydul ähnliche Blättchen.

Buttersaures Silberoxyd, $C_8 H_7 Ag O_4$. Buttersaures Kali fällt aus salpetersaurem Silberoxyd dem essigsauren Silberoxyd ähnliche glänzende Blättchen, welche sich in Wasser nur wenig lösen.

---

1) Chancel, Compt. rend. XXII. p. 501; Ann. der Chemie und Pharm. LX. p. 319.

2) Chevreul, Compt. rend. XXXVI. p. 555.

3) Nicklès, Ann. der Chem. und Pharm. LXI. p. 349.

Methyl-, Aethyl .... Derivate der Buttersäure. Buttersaure Aether.

§ 1039. Buttersaures Methyloxyd [1]), $C_{10}H_{10}O_4 = C_8H_7(C_2H_3)O_4$. Wenn man 2 Th. Buttersäure mit 1 Th. Holzgeist und 1 Th. concentrirter Schwefelsäure mischt, so erhitzt sich die Substanz bedeutend und theilt sich in zwei Schichten, von denen die obere aus Methyl-Buttersäureäther besteht. Man rectificirt denselben über Chlorcalcium. Damit die Aetherbildung vollständig vor sich gehe, ist es anzurathen, das Gemenge zu schütteln und selbst einige Zeit bei einer Temperatur von 50—80° zu erhalten.

Der Methyl-Buttersäureäther ist flüssig, farblos, entzündlich und von eigenthümlichem Aepfelgeruch. Er ist kaum löslich in Wasser, in allen Verhältnissen löslich in Weingeist und Holzgeist; er siedet gegen 102°. Seine Dampfdichte = 3,52.

Buttersaures Aethyloxyd, Buttersäureäther, Butteräther [2]), $C_{12}H_{12}O_4 = C_8H_7(C_4H_5)O_4$. Die Aetherification des Alkohols durch die Buttersäure geschieht nur langsam und schwierig; wenn man aber zu dem Gemenge von 2 Th. Buttersäure mit 2 Th. starkem Alkohol 1 Th. Schwefelsäure setzt, so findet augenblicklich Aetherbildung statt. Der auf der Flüssigkeit schwimmende Aether wird abgenommen, durch mehrmaliges Schütteln mit Wasser gewaschen, zuletzt mit etwas Chlorcalcium und Kreide geschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt.

Man erhält den Butteräther auch durch Einwirkenlassen von Aethyljodür auf buttersaures Silberoxyd.

Der Butteräther ist eine farblose, sehr bewegliche, leicht entzündliche Flüssigkeit von 0,9013 spec. Gewicht bei 0°, die angenehm und ananasähnlich riecht. Er ist wenig löslich in Wasser, in allen Verhältnissen löslich in Alkohol und Holzgeist. Er siedet bei 119° bei einem Drucke von 746 Millimeter; seine Dampfdichte = 4,04.

Alkalien zersetzen den Aether selbst in der Siedehitze nur langsam in buttersaures Kali und in Alkohol.

---

1) Pelouze und Gélis, a. a. O.

2) Pelouze und Gélis, a. a. O.; Pierre, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XIX. p. 214.

Wässriges Ammoniak verwandelt den Butteräther beim Schütteln allmälig in Butyramid und in Alkohol:

$$\underbrace{C_{12}H_{12}O_4}_{\text{Butteräther.}} + NH_3 = \underbrace{C_8H_9NO_2}_{\text{Butyramid.}} + \underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol.}}$$

Der Butteräther findet häufig Anwendung in der Fabrikation von künstlichem Rum, um diesem das Aroma des echten Rums zu geben. Man benutzt ihn auch in der Parfümerie unter dem Namen *Ananasöl* (*Pine-apple-oil*); dieses Oel wird nach Hofmann [1]) in England in sehr beträchtlicher Menge fabricirt und zum Aromatisiren eines limonadenähnlichen Getränkes (*Pine-apple-ale*) verwendet. Das Verfahren, dessen man sich gewöhnlich bedient, liefert keinen reinen Butteräther. Es besteht darin, dass man frische Butter mit Kali verseift, die gebildete Seife von der Flüssigkeit trennt, in starkem Alkohol löst und mit concentrirter Schwefelsäure destillirt. Man erhält auf diese Weise Butteräther mit mehreren anderen Aethern gemischt, allein die so erhaltene Flüssigkeit erfüllt ihren Zweck vollkommen [2]).

Gechlorte Derivate der Buttersäure [3]).

§ 1040. **Bichlorbuttersäure**, $C_8H_6Cl_2O_4$. Man stellt diese Säure dar, indem man ungefähr 40 Gr. concentrirte Butter-

---

1) A. W. Hofmann, Amtl. Bericht der Londoner Industrieausstellung III. p. 521; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXI. p. 87; Journ. für prakt. Chem. LV. p. 189; Liebig und Kopp's Jahresber. 1851 p. 722; Wöhler, Ann. d. Chem. und Pharm. XLIX. p. 359.

2) Fehling giebt (Journ. für prakt. Chem. LVII. p. 188) zur Darstellung des *Ananasöls* folgende Vorschrift: Das Ananasöl ist eine Lösung von Buttersäureäther in 8—10 Th. Alkohol. Man löst 1 Pfund durch Gährung erhaltene Buttersäure in 1 Pfund starkem Alkohol und mischt die Lösung mit ½—1 Loth Schwefelsäure. Das Gemisch wird einige Minuten lang erhitzt, wobei der Butteräther sich als eine leichte Schicht abscheidet. Das Ganze wird mit der Hälfte seines Volumens Wasser gemischt und die obere Schicht abgenommen. Die schwere Flüssigkeit wird für sich destillirt, wobei noch etwas mehr Butteräther gewonnen wird. Das Destillat und die abgenommene ölige Flüssigkeit werden mit etwas Wasser geschüttelt, die leichtere Flüssigkeit getrennt und zuletzt durch wiederholtes Schütteln mit Wasser und etwas kohlensaurem Natron von anhängender Säure befreit. Von diesem Aether mischt man 1 Th. mit 8—10 Th. Weingeist.

3) Pelouze und Gélis, a. a. O.

säure in einen Liebig'schen Kugelapparat bringt und trocknes Chlorgas hindurchleitet. Im starken Sonnenlichte wird fast alles Chlorgas absorbirt, wie heftig man auch das Gas entwickele; aus der Flüssigkeit entweichen Salzsäuredämpfe in reichlicher Menge, und nach einiger Zeit färbt sich die Flüssigkeit grünlichgelb. Nach einigen Tagen wird das Chlor langsam und schwierig absorbirt; die Flüssigkeit behält, selbst in der Sonne, ihre gelbe Farbe bei; wird sie sodann bis auf 80—100° erhitzt, so kann man alle Salzsäure durch einen Strom trockner Kohlensäure austreiben, und als Rückstand bleibt die Bichlorbuttersäure.

Diese Säure ist flüssig, farblos, zähe, schwerer als Wasser und von eigenthümlichem Geruche, der etwas an Buttersäure erinnert. Sie ist fast unlöslich in Wasser, löslich in allen Verhältnissen in Alkohol.

In der Wärme destillirt sie zum grössten Theil unverändert über, aber trotz aller Vorsicht, wird immer dabei ein Theil zerstört. Sie verbrennt mit grüner Flamme unter Verbreitung von reichlichen Salzsäuredämpfen.

In Wasser gelöst und bei gelinder Wärme mit Schwefelsäure behandelt, bildet sie bichlorbuttersaures Aethyloxyd.

Das *Ammoniak-*, *Kali-* und *Natronsalz* sind in Wasser leicht löslich.

Das *Silbersalz* ist ein wenig löslicher Niederschlag, den man vermittelst bichlorbuttersauren Kalis und salpetersauren Silberoxydes erhält.

Das *bichlorbuttersaure Aethyloxyd* enthält $C_{12} H_{10} Cl_2 O_4 = C_8 H_5 Cl_2 (C_4 H_5) O_4$. Beim gelinden Erhitzen der alkoholischen Lösung der Bichlorbuttersäure mit concentrirter Schwefelsäure scheidet sich ein aromatisch riechendes Oel ab. Das Product wird gewaschen und rectificirt.

§ 1041. Quadrichlorbuttersäure, $C_8 H_4 Cl_4 O_4$. Unter dem lange Zeit fortgesetzten Einflusse des Sonnenlichtes bildet das Chlor bei seiner Einwirkung auf Buttersäure nach und nach eine weisse, feste Säure, die sich aus der Flüssigkeit absetzt, so dass dieselbe endlich zu einer weissen, festen Masse erstarrt. Diese Masse wird durch Auspressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus Aether gereinigt.

Dieser Körper krystallisirt in weissen, schiefen, rhombischen Prismen, ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, beginnt bei 140° zu sieden und destillirt später anscheinend unverändert über. Sein Geruch erinnert an den des Buttеräthers.

Mit einem Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure behandelt, giebt er quadrichlorbuttersaures Aethyloxyd.

Das *Kalisalz* ist löslich.

Das *Silbersalz* ist ein weisser, in Wasser sehr wenig löslicher Niederschlag.

Das *quadrichlorbuttersaure Aethyloxyd* enthält $C_{12} H_8 Cl_4 O_4 = C_8 H_3 Cl_4 (C_4 H_5) O_4$. Wenn man eine Lösung von Quadrichlorbuttersäure in mehreren Volumen Alkohol mit Schwefelsäure mischt, so bildet sich sofort eine krystallinische Masse, die bei gelinder Wärme schmilzt und sich in zwei Schichten theilt: die schwerere Flüssigkeit scheint der Quadrichlorbutteräther zu sein.

Dieser Aether besitzt einen aromatischen, an Butteräther erinnernden Geruch. Er verbrennt mit grüner Flamme unter Verbreitung von salzsauren Dämpfen. Er ist kaum löslich in Wasser, löst sich aber in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether.

Gebromte Derivate der Buttersäure.

§ 1042. Die Bromotriconsäure, welche § 672 (Bd. II., S. 146) beschrieben worden ist, besitzt die Zusammensetzung der zweifach gebromten Buttersäure.

Wenn man zu einer wässrigen Lösung von buttersaurem Kali Brom setzt, bis einige Tropfen einer gebromten Säure niederfallen, darauf zur Trockne verdampft, mit Alkohol behandelt und zur filtrirten Flüssigkeit einige Tropfen Schwefelsäure setzt, so fällt eine von der Buttersäure verschiedene Säure nieder, welche weniger stark riecht, aber sich eben so wie jene in Wasser und Alkohol auflöst. Dieses Product scheint nicht mit der Bromotriconsäure identisch zu sein [1]).

---

1) Cahours, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XIX. p. 507.

Butyrylchlorür.

Syn.: Chlorbutyryl.

Zusammensetzung: $C_8 H_7 Cl O_2 = C_8 H_7 O_2, Cl$.

§ 1043. Man stellt diese Verbindung[1]) auf dieselbe Weise wie das Acetylchlorür (§ 503, Bd. I., S. 843) dar; da es indess viel weniger flüchtig als das letztere ist, so muss man die auf einander einwirkenden Substanzen abwägen, um die Bildung einer zu grossen Menge von wasserfreier Buttersäure zu verhüten. Gerhardt benutzt 2 Th. gut getrocknetes, buttersaures Natron auf etwa 1 Th. Phosphoroxychlorür. Es ist vortheilhaft, das gepulverte Salz nach und nach in das Phosphoroxychlorür einzutragen; würde man umgekehrt verfahren und das Oxychlorür zu dem Salz fliessen lassen, so könnte sogleich eine grosse Menge wasserfreier Buttersäure entstehen, da die Einwirkung schon in der Kälte vor sich geht und ein jeder Tropfen des Oxychlorürs dann einen Ueberschuss von buttersaurem Salz vorfinden würde. Man unterwirft das Gemenge der Destillation und rectificirt das Destillat über eine sehr kleine Menge buttersaures Salz, wobei die Temperatur möglichst niedrig zu halten ist, damit die bei dieser Reaction gebildete wasserfreie Buttersäure nicht mit überdestillire.

Das Chlorbutyryl ist eine farblose, leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist und an der Luft raucht. Sein stechender Geruch erinnert zugleich an den der Buttersäure und den der Salzsäure; es siedet ohne Zersetzung bei etwa 95°.

Das Wasser zersetzt das Chlorbutyryl augenblicklich zu Buttersäure und Salzsäure:

$$\underbrace{C_8 H_7 Cl O_2}_{\text{Chlorbutyryl.}} + 2 HO = \underbrace{C_8 H_8 O_4}_{\text{Buttersäure.}} + HCl.$$

Die Reaction ist weniger heftig als die durch das Acetylchlorür bewirkte.

1) Gerhardt (1852), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXVII. p. 298; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVII. p. 71; Journ. für prakt. Chem. LXI. p. 279; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 445.

Das Chlorbutyryl wirkt lebhaft auf das Anilin ein, unter Bildung von Salzsäure und Butyranilid (Phenyl-Butyramid).

Butyramid [1]).

Zusammensetzung: $C_8 H_9 N O_2 = N H_2 (C_8 H_7 O_2)$.

§ 1044. Wenn man ein Gemenge von wässrigem Ammoniak und Buttersäureäther einige Zeit lang schüttelt, so löst sich letzterer vollständig auf. Bringt man in einem gut verschlossenen Gefässe 1 Th. Buttersäureäther mit 5 — 6 Th. Ammoniak zusammen und schüttelt die Flüssigkeit öfters um, so ist der Aether nach 8—10 Tagen vollständig verschwunden; dampft man die Flüssigkeit bis auf $^1/_3$ des ursprünglichen Volumens ab, so krystallisirt das Butyramid beim Erkalten der Flüssigkeit heraus.

Es krystallisirt in wasserfreien, blendend weissen, durchsichtigen, an der Luft unveränderlichen, perlmutterglänzenden Tafeln, besitzt einen süssen und kühlenden, hintennach bitteren Geschmack, schmilzt gegen 115°, verflüchtigt sich unverändert, löst sich leicht in Wasser, besonders in der Wärme, sowie in Alkohol und Aether.

Die Alkalien verwandeln es in der Siedehitze in buttersaures Salz und in Ammoniak.

Wasserfreie Phosphorsäure führt es in Tritylcyanür (Butyronitril) über:

$$\underbrace{C_8 H_9 N O_2}_{\text{Butyramid.}} = \underbrace{C_8 H_7 N}_{\text{Tritylcyanür.}} + 2 H O.$$

Das Tritylcyanür bildet sich auch, wenn man Butyramiddämpfe über fast dunkelrothglühenden Aetzbaryt leitet.

Phosphorsuperchlorid verwandelt das Butyramid in Tritylcyanür, Phosphoroxychlorür und Salzsäure (Cahours):

$$C_8 H_9 N O_2 + P Cl_5 = C_8 H_7 N + P Cl_3 O_2 + 2 H Cl.$$

In Salpetersäure gelöst und mit einem Strom Stickoxyd behandelt, verwandelt sich das Butyramid in Buttersäure, Wasser und Stickstoff (Piria).

Das *Butyramid-Quecksilberoxyd* [2]), $C_8 H_8 Hg N O_2$ bildet

1) Chancel (1844), Compt. rend. XVIII. p. 949; Ann. d. Chemie u. Pharm. LII. p. 294; Pharm. Centralblatt 1845 p. 207.

2) Dessaignes (1852), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXIV. p. 145; Journ. für prakt. Chem. LV. p. 434.

dünne, perlmutterglänzende Krystalle, die das Butyramid, dem sie gleichen, an Glanz übertreffen. Man stellt diese Verbindung durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Butyramid dar; da sie in kaltem Wasser löslich ist, so muss die Flüssigkeit concentrirt werden, um Krystalle zu erhalten.

§ 1045. Phenyl-Butyramid, Butyranilid[1]), $C_{20}H_{13}NO_2 = C_8H_8(C_{12}H_5)NO_2$. Diese Verbindung bildet sich bei der Einwirkung von Anilin auf wasserfreie Buttersäure oder Butyrylchlorür.

Anilin erhitzt sich mit diesen Körpern zusammengebracht und das Product erstarrt beim Erkalten; giesst man dann mit Salzsäure angesäuertes Wasser darauf, um das überschüssige Anilin hinwegzunehmen, so scheidet sich ein gewöhnlich gefärbtes Oel aus, welches manchmal 1—2 Tage flüssig bleibt, aber nach heftigem Umschütteln fest wird. Aus Alkohol umkrystallisirt, scheidet es sich in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen ab.

Das Butyranilid ist in Wasser unlöslich, leicht löslich aber in Alkohol und Aether. Es schmilzt bei 90° und destillirt unverändert über.

Siedende Kalilösung wirkt kaum darauf ein, aber schmelzendes Kali entwickelt daraus Anilin.

III. *Die Pyroweinsäuregruppe.*

§ 1045 a. Es ist wahrscheinlich, dass die § 622 beschriebene Pyroweinsäure $C_{10}H_8O_8$ homolog ist mit der Oxalsäure und Bernsteinsäure. Weitere Untersuchungen müssen diesen Punkt entscheiden.

---

1) Gerhardt (1852), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXVII. p. 329; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVII. p. 166; Journ. für prakt. Chem. LXI. p. 306; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 445.

Valeriansäurereihe.

§ 1046. Diese Reihe, deren Kern die Valeriansäure ist, umfasst folgende drei Gruppen:

I. *Tetrylgruppe*,
II. *Valeriansäuregruppe*,
III. *Adipinsäuregruppe*.

Diese Gruppen haben ihre Homologen in den im Vorstehenden beschriebenen Reihen: mit der Tetrylgruppe sind homolog die Methylgruppe (§ 318), die Aethylgruppe (§ 738), die Tritylgruppe (§ 1023); mit der Valeriansäuregruppe sind homolog die Ameisensäuregruppe (§ 126), die Essigsäuregruppe (§ 424), die Propionsäuregruppe (§ 899) und die Buttersäuregruppe (§ 1027); die Adipinsäuregruppe endlich hat ihre Homologen in der Oxalsäuregruppe (§ 137), in der Bernsteinsäuregruppe (§ 922) und in der Pyroweinsäuregruppe (§ 1045 a).

I. *Die Tetrylgruppe.*

§ 1047. Die Tetrylverbindungen (Butylverbindungen) entsprechen den Verbindungen Hydrür, Hydrat, Oxyd, Sulfhydrat, Chlorür, Ammoniak etc., in welchen H durch das Radikal Tetryl (Butyl) $C_8 H_9$ ersetzt worden ist.

Man kennt bis jetzt folgende Glieder dieser Gruppe[1]:

---

1) Die meisten der Tetrylverbindungen sind bis jetzt nur unvollständig beschrieben worden. Eine ausführlichere Beschreibung steht indessen in der nächsten Zeit zu erwarten und wird von uns in dem *Supplementheft* gegeben werden.

W.

Tetrylen (Buten)	$C_8\ H_8$	$= \left.\begin{matrix} C_8 H_9 \\ C_8 H_9 \end{matrix}\right\}$,
Tetryl (Butyl, Valyl)	$C_{16} H_{18}$	$= \left.\begin{matrix} C_8 H_9 \\ H \end{matrix}\right\}$,
Tetrylhydrür	$C_8\ H_{10}$	$= \left.\begin{matrix} C_8 H_9 O \\ H O \end{matrix}\right\}$,
Tetryloxydhydrat (Butylalkohol)	$C_8\ H_{10}\ O_2$	$= \left.\begin{matrix} C_8 H_9 O \\ C_8 H_9 O \end{matrix}\right\}$,
Tetryloxyd	$C_{16} H_{18} O_2$	$= \left.\begin{matrix} C_8 H_9 O \\ H O \end{matrix}\right\}$,
Tetryl-Schwefelsäure	$C_8\ H_{10}\ S_2\ O_8$	$= \left.\begin{matrix} C_8 H_9 O \\ H O \end{matrix}\right\} S_2 O_6$,
Tetryl-Sulfhydrat	$C_8\ H_{10}\ S_2$	$= \left.\begin{matrix} C_8 H_9 S \\ H S \end{matrix}\right\}$,
Tetryl-Aethyloxyd	$C_{12} H_{14} O_2$	$= \left.\begin{matrix} C_8 H_9 O \\ C_4 H_5 O \end{matrix}\right\}$,
Kohlensaures Tetryloxyd	$C_{18} H_{18} O_6$	$= \left.\begin{matrix} C_8 H_9 O \\ C_8 H_9 O \end{matrix}\right\} C_2 O_4$,
Salpetersaures Tetryloxyd	$C_8\ H_9\ N O_6$	$= \left.\begin{matrix} C_8 H_9 O \\ N O_4 O \end{matrix}\right\}$,
Essigsaures Tetryloxyd	$C_{12} H_{12} O_4$	$= C_4 H_3 (C_8 H_9) O_4$,
Ameisensaures Tetryloxyd	$C_{10} H_{10} O_4$	$= C_2 H (C_8 H_9) O_4$,
Tetrylchlorür	$C_8\ H_9\ Cl$	$= \left.\begin{matrix} C_8 H_9 \\ Cl \end{matrix}\right\}$,
Tetrylbromür	$C_8\ H_9\ Br$	$= \left.\begin{matrix} C_8 H_9 \\ Br \end{matrix}\right\}$,
Tetryljodür	$C_8\ H_9\ J$	$= \left.\begin{matrix} C_8 H_9 \\ J \end{matrix}\right\}$,
Tetryl-Ammoniak	$C_8\ H_{11} N$	$= N \left\{\begin{matrix} C_8 H_9 \\ H \\ H. \end{matrix}\right.$
Tetryl-Arseniür	?	

Das Tetrylcyanür (Valeronitril) ist schon § 204 (Bd. I., S. 428) beschrieben worden; durch diesen Körper schliessen sich die Tetrylverbindungen an die Valeriansäuregruppe an.

Tetrylen.

Syn.: Ditetryl, Wasserstoffquadricarburet, Buten, Butylen, Butyren, Faraday's Gas.

Zusammensetzung: $C_8 H_8$.

§ 1048. Faraday stellte diesen Körper dar [1]), als er die Dämpfe fetter Körper durch ein rothglühendes Rohr leitete.

---

1) Faraday (1825), Phil. Transact. 1825 p. 440; Poggend. Ann. V. p. 303.

Er bildet sich ferner neben Aethylen, Tritylen und anderen homologen Kohlenwasserstoffen, wenn man Pelargonsäure, Capryl-säure, Palmitinsäure oder andere homologe Säuren mit überschüssigem Kalikalk erhitzt[1]).

Man erhält das Tetrylen auch durch Zersetzen von valeriansaurem Kali durch den galvanischen Strom[2]), sowie durch Zersetzen des Butylalkohols in der Wärme durch Zinkchlorid[3]).

Bouchardat scheint endlich das Tetrylen unter den Producten der trocknen Destillation des Kautschuks gefunden zu haben[4]).

Das Tetrylen ist so flüchtig, dass es schon unterhalb des Gefrierpunktes des Wassers siedet. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es gasförmig; die Dichte seines Gases = 1,926. Von Wasser wird es in kleiner Menge absorbirt, von Alkohol in weit grösserer Quantität, durch Wasser wird es aber aus letzterer Lösung ausgetrieben. Von Alkalien und Salzsäure wird es nicht angegriffen.

Von rauchender Schwefelsäure wird es unter beträchtlicher Erhitzung absorbirt, es bildet sich dabei eine noch nicht analysirte Verbindung; durch Wasser wird das Tetrylen aus dieser Verbindung nicht abgeschieden.

Gechlorte und gebromte Derivate des Tetrylens[5]).

§ 1049. Chlor und Brom verhalten sich zu dem Tetrylen wie zu dem homologen ölbildenden Gase.

Das Tetrylenchlorür, C_8H_8, Cl_2 bildet sich beim Zusammenbringen von Tetrylengas mit Chlorgas; die Verbindung geht nach gleichen Volumen vor sich. Es ist eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit von aromatischem und zugleich süsslichem und bitterem Geruch. Sein spec. Gewicht = 1,112 bei 12°; seine Dampfdichte = 4,426 bei 4 Volumen. Es siedet bei 123°. Es ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Chlor greift es

1) Cahours, Compt. rend. XXXI. p. 142.

2) Kolbe, Ann. der Chem. u. Pharm. LXIX. p. 258.

3) Wurtz (1854), Compt. rend. XXXIX. p. 338; Journ. für prakt. Chem. LXIII. p. 68; Pharm. Centralbl. 1854 p. 727.

4) Bouchardat, Journ. de Pharm. XXIII. p. 454.

5) Faraday (1825), a. a. O.; Kolbe, a. a. O.

bei fortgesetzter Einwirkung unter dem Einflusse des Sonnenlichtes unter Bildung von Salzsäure und einem schleimigen Körper an.

Mit weingeistiger Kalilösung gekocht, bildet sich ein reichlicher Absatz von Chlorkalium, und zugleich entsteht ein anderer, sehr flüchtiger Körper, welcher wahrscheinlich *gechlortes Tetrylen*, $C_8 H_7 Cl$ ist.

Wenn man ein Gemenge von Wasserstoff und Tetrylendämpfen von Antimonsuperchlorid absorbiren lässt, das Product mit Salzsäure versetzt und sodann destillirt, so geht ein Oel nahezu von der Zusammensetzung des *gechlorten Tetrylenchlorür*, $C_8 H_7 Cl, Cl_2$ über.

Das Tetrylenbromür, $C_8 H_8 Br_2$ ist eine bei 160° siedende Flüssigkeit. Wenn man es in einem zugeschmolzenen Rohre mit weingeistiger Ammoniaklösung bei 100° erhitzt, so bildet sich ein Absatz von bromwasserstoffsaurem Ammoniak, und *gebromtes Tetrylen*, $C_8 H_7 Br$ bleibt in Lösung [1]).

Tetryl.

Syn.: Butyl, Valyl.

Zusammensetzung: $C_{16} H_{18} = C_8 H_9, C_8 H_9$.

§ 1050. Dieser Kohlenwasserstoff ward von Kolbe [2]) bei der Zersetzung des valeriansauren Kalis durch den elektrischen Strom entdeckt.

Wenn man das Oel, das sich bei der Zersetzung einer Lösung von valeriansaurem Kali durch den elektrischen Strom bildet, mit weingeistiger Kalilösung kocht, so setzt sich aus der Flüssigkeit nach und nach valeriansaures Kali ab, während in der weingeistigen Flüssigkeit das Tetryl gelöst bleibt. Es bedarf ungefähr einer halbstündigen Behandlung, um das rohe Oel vollständig in reines Tetryl umzuwandeln; man erhält etwa die Hälfte des Volumens vom rohen Oel.

Das Tetryl ist ein leichtes Oel von 0,694 spec. Gewicht und sehr angenehm ätherischem Geruche.

---

1) Cahours, Compt. rend. XXXI. p. 144; Annal. de Phys. et de Chim. (3) XXXVIII. p. 91.

2) Kolbe (1849), Ann der Chemie und Pharm. LXIX. p. 261; Journ. für prakt. Chem. XLVIII. p. 109, Pharm. Centralbl. 1849 p. 325; Liebig u. Kopp's Jahresbericht 1849 p. 337.

Es ist unlöslich in Wasser, löslich aber in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether.

Es siedet bei 108° und destillirt unverändert über; seine Dampfdichte = 4,053.

Es ist leicht entzündlich und brennt mit stark russender Flamme.

Durch oxydirende Agentien wird dieser Kohlenwasserstoff nur schwierig angegriffen. Nur durch rauchende Salpetersäure, die mit Schwefelsäure versetzt ist, wird es beim Sieden zersetzt. Es bildet sich dabei eine Säure, deren Natur wegen Mangel an Material von Kolbe nicht festgestellt werden konnte.

Chlor greift das Tetryl unter Bildung von chlorhaltigen Substitutionsproducten an.

Tetrylhydrür.

Syn.: Tetrylwasserstoff, Butylwasserstoff.

Zusammensetzung: $C_8 H_{10} = C_8 H_9, H$.

§ 1050 a. Das Tetrylhydrür[1]) bildet sich neben Tetrylen und anderen Kohlenwasserstoffen beim Zersetzen von Butylalkohol durch Zinkchlorid in der Wärme.

Es lässt sich von den es begleitenden Körpern dadurch trennen, dass es nicht wie jene von rauchender Schwefelsäure absorbirt wird.

Es ist ein Gas, brennt mit russender Flamme, löst sich vollständig in Alkohol und wird in einer Kältemischung leicht zu einer sehr beweglichen Flüssigkeit verdichtet, die bei gewöhnlicher Temperatur schnell verdunstet.

Tetryloxydhydrat.

Syn.: Butylalkohol, Tetrylalkohol.

Zusammensetzung: $C_8 H_{10} O_2 = C_8 H_9 O, C_8 H_9 O$.

§ 1051. Dieser Alkohol[2]) findet sich in denjenigen Antheilen des Kartoffelfuselöles, die unterhalb 130° sieden[3]).

---

1) Wurtz (1854), Compt. rend. XXXIX. p. 338; Journ. für prakt. Chem. LXIII. p. 68; Pharm. Centralbl. 1854 p. 727.

2) Wurtz (1852), Compt. rend. XXXV. p. 310; XXXIX. p. 338; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXV. p. 197; Journ. für prakt. Chem. LVII. p. 305; LXIII. p. 68; Pharm. Centralbl. 1852 p. 798; 1854 p. 727.

3) Das Kornfuselöl untersuchte schon früher auf A. W. Hofmann's Veran-

Das Destillat bildet gewöhnlich zwei Schichten, eine untere wässrige und eine obere, welche abgesehen von einer gewissen Menge mit übergegangenen Amylalkohols, gewöhnlichen Alkohol und Butylalkohol enthält. Diese Alkohole besitzen verschiedene Siedepunkte und lassen sich durch fractionirte Destillation trennen. Um diese etwas langwierige Operation abzukürzen, bedient sich Wurtz eines kleinen Kugelapparates, welcher über dem Kolben, in dem die Destillation stattfindet, angebracht ist, und welcher die Dämpfe der am wenigsten flüchtigen Flüssigkeiten sich verdichten und in den Kolben zurückfliessen lässt.

Bei dieser Destillation bemerkt man, dass das Thermometer längere Zeit zwischen 108 und 118° constant bleibt. Man fängt die Flüssigkeit, welche zwischen diesen Temperaturgrenzen überdestillirt, für sich auf, und lässt sie, um sie von den ihr etwa beigemengten zusammengesetzten Aetherarten zu befreien, 48 Stunden lang mit Aetzkali sieden.

Nach abermaligen Destillationen fängt man das, was gegen 112° übergeht, besonders auf.

Der so dargestellte Butylalkohol ist eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, leichter als Wasser; sein Geruch erinnert an den des Amylalkohols, nur ist er weniger unangenehm und mehr weinartig.

Schmelzendes Kali verwandelt ihn in Buttersäure unter Entwickelung von Wasserstoff.

Schwefelsäure verbindet sich mit ihm unter Bildung von Tetryl-Schwefelsäure.

Mit Kalium zusammengebracht, bildet er *Kaliumbutylalkohol*, $C_8 H_9 K O_2$.

Mit Zinkchlorid in der Wärme behandelt, zersetzt sich das Butylalkohol in Tetrylen (Buten) $C_8 H_8$, flüssige Kohlenwasserstoffe ($n C_8 H_8$ und $n C_8 H_8 - 2$) und in Tetrylwasserstoff $C_8 H_{10}$. Sonach lässt sich die Reaction des Zinkchlorids auf Butylalkohol durch folgende Gleichungen ausdrücken:

---

lassung Medlock (Ann. der Chem. und Pharm. LXIX. p. 217) in der Richtung, ob nicht ausser Weingeist und Amylalkohol auch intermediäre Alkohole darin enthalten seien, aber mit negativem Resultate. Auch ist, wie im v. Liebig'schen Laboratorium (zu Giessen) angestellte Versuche gezeigt haben, keineswegs in jedem Kartoffelfuselöl Butylalkohol enthalten.

$$n\,C_8H_{10}O_2 = n\,H_2O_2 + n\,C_8H_8,$$
$$n\,C_8H_{10}O_2 = n\,H_2O_2 + C_8H_{10} + [(n-1)(C_8H_8) - H_2].$$

Tetryloxyd.

Syn.: Butyloxyd, Butyläther, Tetryläther.

Zusammensetzung: $C_{16}H_{18}O_2 = C_8H_9O, C_8H_9O$.

§ 1051 a. Der Butyläther bildet sich bei der Einwirkung von Butyljodür auf Kaliumbutylalkohol.

Seine Eigenschaften sind noch nicht beschrieben worden.

Wenn man Butyljodür zu einer sehr warmen und concentrirten Lösung von Kaliumbutylalkohol setzt, so entwickelt sich Tetrylen (Buten) und es regenerirt Butylalkohol, wie aus folgender Gleichung hervorgeht:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_8H_9\\K\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Kaliumbutyl-alkohol.}} + \underbrace{C_8H_9J}_{\text{Butyljodür.}} = \underbrace{C_8H_8}_{\text{Buten.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_8H_9\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Butylalkohol.}} + KJ.$$

Das *Butyl-Aethyloxyd*, $C_{12}H_{14}O_2 = \left.\begin{matrix}C_8H_9\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ wurde von Wurtz durch Einwirkenlassen von Butyljodür auf Kaliumalkohol (Aethyloxyd-Kali) dargestellt.

Tetrylsulfhydrat.

Syn.: Tetryl-Schwefelwasserstoffsäure, Odmylsulfuret.

Wahrscheinliche Zusammensetzung: $C_8H_{10}S_2 = C_8H_9S, HS$.

§ 1052. Diese Verbindung scheint sich bei der trocknen Destillation der fetten Oele bei Gegenwart von Schwefel zu bilden [1].

Wenn man gemeinschaftlich Schwefel und Olivenöl destillirt, so schmilzt der Schwefel zu einer Schicht, auf welcher das Oel schwimmt; durch gesteigerte Temperatur wird er langsam aufgelöst und es bildet sich eine klebrige, dicke Flüssigkeit von dunkelrother Farbe. Nähert

---

1) Anderson (1847), Phil. Magaz. (3) XXXI. p. 161; Ann. der Chem. und Pharm. LXIII. p. 370; Journ. für prakt. Chem. XLII. p. 1; Pharm. Centralbl. 1847 p. 737; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 571; Laurent, Journ. für prakt. Chem. LI. p. 243.

sich die Temperatur dem Punkte, bei welchem das Oel für sich eine Zersetzung erleidet, so wird die Einwirkung äusserst heftig und es entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas in solcher Menge, dass die klebrige Masse sich aufbläht und ein vielmal grösseres Volumen einnimmt als vorher. Wenn man jetzt die Mischung erkalten lässt, so gesteht sie zu einer zähen, klebrigen Masse; wird das Erhitzen längere Zeit fortgesetzt, so geht das Schäumen und die Schwefelwasserstoffentwickelung fort und es geht zugleich ein Oel von eigenthümlich widrigem Geruch, der dem Knoblauch ähnlich, aber noch weit unangenehmer ist, in die Vorlage über. Acrolein ist unter den Destillationsproducten des Olivenöles mit Schwefel nicht zu bemerken.

Oelsäure mit der Hälfte ihres Gewichtes Schwefel gemischt, erleidet durch die Wärme die nämliche Zersetzung wie das Olivenöl; es entwickelt sich Schwefelwasserstoff in reichlicher Menge und man erhält dasselbe stinkende Oel.

Wenn man das Oel rectificirt, so erstarren die letzten Antheile, die bei der Destillation übergehen und es lassen sich daraus Blättchen von Margarinsäure ausziehen. Diese Säure bildet sich bei dieser Reaction in veränderlicher Menge; sie entsteht weit reichlicher, wenn die Destillation langsam vor sich gegangen ist.

Das stinkende Oel, welches sich neben der Margarinsäure bildet und bei weitem den grössten Theil der Producte der Einwirkung des Schwefels auf Oelsäure und Mandelöl ausmacht, ist sehr complexer Natur[1]). Bei der Rectification sind die zuerst übergehenden Antheile vollkommen durchsichtig, farblos und beweglich und sieden bei 71°; bei dieser Temperatur erhält man jedoch nur eine kleine Quantität Flüssigkeit und das Thermometer steigt allmälig. Ungeachtet aller Bestrebungen, gelang es Anderson nicht, das Oel zu reinigen und es von allen anderen Bestandtheilen zu trennen. Verschiedene Reagentien geben mit dem öligen Producte klarere Resultate. So erzeugt Quecksilberchlorid einen weissen, voluminösen, Platinchlorid einen gelben Niederschlag, der etwas verschiedene Eigenschaften zeigt, je nachdem der mehr oder weniger flüchtige Antheil des Oeles angewendet worden ist. Salpetersaures Silberoxyd und essigsaures Bleioxyd mit der weingeistigen Lösung des Oeles

---

1) Wahrscheinlich ist es ein Gemenge isomerer Kohlenwasserstoffe n $C_2 H_2$ mit Tetrylsulfhydrat.

vermischt, bewirken eine leichte Trübung; beim Kochen der Flüssigkeit scheidet sich Schwefelsilber und Schwefelblei aus.

Die *Quecksilberverbindung* erhält man im reinen Zustande, indem man das Oel in Alkohol löst und zu der Lösung Quecksilberchlorid setzt; der Niederschlag wird mit Aether gewaschen und sodann mit viel Alkohol gekocht; beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich ein krystallinisches Pulver aus, das unter dem Mikroskop aus sechsseitigen Tafeln mit abgerundeten gegenüberliegenden Ecken, so dass sie grosse Aehnlichkeit mit den Dauben eines Fasses zeigen, besteht. Dieses Pulver braucht zu seiner Lösung mehrere hundert Gewichtstheile siedenden Alkohols, aus welcher Lösung es sich beim Erkalten fast gänzlich in mikroskopischen Krystallen absetzt; in Aether ist es fast unlöslich. In Steinkohlentheeröl löst es sich leicht auf. Terpentinöl löst sie ebenfalls auf, indess nicht besser als Alkohol.

Die Formel der Quecksilberverbindung scheint zu sein:

$$C_8 H_9 Hg S_2, Hg Cl.$$

	Anderson.		*Theorie.*
Kohlenstoff	14,61	,,	14,76
Wasserstoff	2,72	,,	2,80
Quecksilber	60,01	,,	61,22
Chlor	10,67	10,25	11,07
Schwefel	12,48	,,	10,15
	100,49		100,00.

Anderson [1]) nimmt in diesem Körper die Existenz eines eigenthümlichen Sulfuretes an, welches er *Schwefelodmyl* nennt. Es ist indess viel wahrscheinlicher, dass derselbe eine Verbindung ist, ähnlich der, welche man mittelst Mercaptan (Aethylsulfhydrat) und Quecksilberchlorid (§ 794) erhält, d. i. eine Verbindung von Quecksilber-Tetrylsulfuret mit Quecksilberchlorid.

Mit Kali behandelt, wird diese Quecksilberverbindung sogleich gelb unter Abscheidung von Quecksilberoxyd.

Wenn man die Quecksilberverbindung in Wasser suspendirt und einen Strom Schwefelwasserstoff hindurchleitet, so wird die Verbin-

1) Anderson giebt der Quecksilberverbindung die Formel $C_8 H_8 S_2$, 2 Hg Cl + $C_8 H_8 S_2$, Hg_2 S; demzufolge wäre sie eine Verbindung von Schwefelodmyl, Quecksilberchlorid und Quecksilberprotosulfuret. Eine solche Verbindung kann aber nicht wohl angenommen werden.

dung sogleich schwarz; dabei bemerkt man neben dem Schwefelwasserstoff einen eigenthümlichen Geruch. Bei der Destillation geht ein Oel über, das auf dem Wasser schwimmt. Es ist vollkommen klar und farblos. Sein widriger Geruch erinnert an den, welchen man beim Zerquetschen einiger Umbelliferen bemerkt. Seine Auflösung in Alkohol giebt mit Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag, der sich in heissem Alkohol löst. Aus dieser Lösung setzen sich Krystalle ab, denen ganz ähnlich, welche die vorstehende Quecksilberverbindung bildete. Mit Platinchlorid giebt die Lösung einen gelben Niederschlag, der sich nur in geringer Menge in heissem Alkohol und Aether löst. Anderson betrachtet dieses Oel als Schwefelodmyl (Tetrylsulfhydrat?); es war nicht genug Material vorhanden, um dieses Oel analysiren zu können.

Die *Platinverbindung* erhält man durch Mischen der alkoholischen Lösung des rohen Oeles mit einer Lösung von Platinchlorid; es entsteht ein gelber Niederschlag, der aber nicht sogleich fällt, sondern erst nach einiger Zeit sich vollständig bildet. Die Eigenschaften dieses Oeles sind aber nicht constant, sondern scheinen je nach dem früher oder später erhaltenen Theile des angewendeten Oeles zu variiren. Der mit dem flüchtigeren Antheile des Oeles erhaltene Niederschlag ist von schön schwefelgelber Farbe, während das zuletzt übergegangene Oel einen orangefarbenen Niederschlag giebt. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen schwärzt sie sich und es entweicht ein Oel, das genau so riecht, wie das aus der Quecksilberverbindung erhaltene; als Rückstand bleibt Schwefelplatin.

Anderson fand in einem solchen Niederschlage:

Kohlenstoff	22,26
Wasserstoff	3,99
Platin	43,06.

Tetryl-Schwefelsäure[1]).

Syn.: Butyläther-Schwefelsäure.

Zusammensetzung: $C_8 H_{10} O_2, S_2 O_6$.

§ 1053. Wenn man Tetryloxydhydrat (Butylalkohol) mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure mischt und dabei sorg-

1) Wurtz, a. a. O.

fältig Erhitzung vermeidet, so färbt sich die Flüssigkeit kaum, und lässt sich nach 24 Stunden mit Wasser mischen, ohne dass sich eine Oelschicht abscheidet. Wenn man die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali sättigt und sie im Wasserbade zur Trockne abdampft, so erhält man ein Gemenge von schwefelsaurem und butylätherschwefelsaurem Kali.

Das *tetryl-schwefelsaure Kali*, $C_8 H_9 K O_2, S_2 O_6$ lässt sich leicht aus diesem Gemenge mittelst siedenden absoluten Alkohols ausziehen, aus welchem es sich beim Erkalten in Form glänzender Blättchen abscheidet. Diese Krystalle, welche nach dem Trocknen Perlmutterglanz besitzen und sich fettig anfühlen, enthalten kein Krystallwasser.

Wenn man ein Gemenge von tetryl-schwefelsaurem Kali mit cyansaurem Kali der Destillation unterwirft, so geht ein Oel über, welches nach Wurtz cyanursaures und cyansaures Tetryloxyd enthält.

Tetrylchlorür.

Syn.: Chlorbutyl.

Zusammensetzung: $C_8 H_9 Cl$.

§ 1054. Es bildet sich[1]) nach Wurtz bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Tetryloxydhydrat.

Seine Eigenschaften sind noch nicht beschrieben worden, eben so wenig wie die des von Wurtz dargestellten Tetrylbromür, $C_8 H_9 Br$ und Tetryljodür, $C_8 H_9 J$. Mittelst des letztgenannten Aethers hat Wurtz eine grosse Anzahl zusammengesetzter Tetryläther dargestellt, indem er das Tetryljodür (Jodbutyl) auf die entsprechenden trocknen Silbersalze einwirken liess.

Kohlensaures Tetryloxyd.

Syn.: Kohlensaures Butyloxyd, kohlensaurer Butyläther.

Zusammensetzung: $C_{18} H_{18} O_6 = \left.\begin{matrix} C_8 H_9 O \\ C_8 H_9 O \end{matrix}\right\} C_2 O_4$.

§ 1054 a. Diese Verbindung[2]) entsteht nach Wurtz durch die Einwirkung von Jodbutyl auf kohlensaures Silberoxyd. Die Reaction

---

1) Wurtz (1852), a. a. O.
2) Wurtz (1854), a. a. O.

wird in einer zugeschmolzenen Röhre bei 100° vorgenommen. Der Inhalt der Röhre wird destillirt.

Sie bildet eine farblose Flüssigkeit, die leichter ist als Wasser, einen sehr angenehmen Geruch besitzt und bei 190° siedet.

Salpetersaures Tetryloxyd.

Syn.: Salpetersaures Butyloxyd, kohlensaurer Butyläther.

Zusammensetzung: $C_8 H_9 N O_6 = \left.\begin{matrix} N\ O_4\ O \\ C_8\ H_9\ O \end{matrix}\right\}$.

§ 1054 b. Das Jodbutyl wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf gepulvertes salpetersaures Silberoxyd ein; das Gemisch erhitzt sich, wenn man nicht so stark abkühlt, dass rothe Dämpfe entweichen, und das salpetersaure Tetryloxyd im Augenblicke seiner Entstehung wieder zersetzt wird. Wurtz erhielt es [1]), indem er mit kleinen Mengen operirte und dem salpetersauren Silberoxyd etwas festen Harnstoff zusetzte, um die Zersetzung des Aethers durch die Destillation des Gemisches zu verhindern.

Dieser Aether ist vollkommen neutral, besitzt einen Anfangs süssen, dann stechenden Geschmack, und siedet bei ungefähr 132°.

Durch weingeistige Kalilösung wird er in salpetersaures Kali und Butylalkohol zersetzt.

Essigsaures Tetryloxyd.

Syn.: Essigsaures Butyloxyd, essigsaurer Butyläther.

Zusammensetzung: $C_{12} H_{12} O_4$.

§ 1054 c. Durch doppelte Zersetzung von essigsaurem Silberoxyd mit Jodbutyl erhalten, erscheint dieser Aether als ätherische Flüssigkeit von sehr angenehmem Geruche. Sein spec. Gewicht = 0,8845 bei 16°.

Kali bildet mit demselben essigsaures Kali und Butylalkohol.

---

1) Wurtz (1854), a. a. O.

Tetryl-Ammoniak.

Syn.: Butylamin, Butyliak und Petinin (?).

§ 1055. Wenn man die Flüssigkeit (ein Gemenge von cyansaurem und cyanursaurem Tetryloxyd), die man bei der Destillation von tetryl-schwefelsaurem Kali mit cyanursaurem Kali erhält, mit Kalilösung behandelt, so geht nach Wurtz ein Product über, welches Tetrylamin (Butylamin) $C_8 H_{11} N$ enthält und mit dem Methylamin und Aethylamin homolog ist.

Das *chlorplatinsaure Tetrylamin*, $C_8 H_{11} N, Pt Cl_2, H Cl$ bildet schöne, goldgelbe Blättchen, die sich in absolutem Alkohol lösen.

Wurtz stellte ferner das *salzsaure Tetrylamin*, $C_8 H_{11} N, Cl H$ und das *chlorgoldsaure Tetrylamin* $2 (C_8 H_{11} N, Cl H) Au Cl_3$ dar, ohne bis jetzt deren Eigenschaften zu beschreiben.

§ 1056. Das Petinin, von Anderson[1]) in dem flüchtigsten Theile der bei der Destillation der Knochen enthaltenen Flüssigkeit entdeckt, ist isomer mit dem Butylamin und mit dem Diäthylamin (§ 827).

Die in dem Knochenöl enthaltene Menge Petinin ist eine sehr geringe. Um es abzuscheiden, rectificirt man das rohe Knochenöl in einer gusseisernen Retorte in Quantitäten von 7—8 Kilogrammen etwa. Diese Operation ist nicht ohne Schwierigkeiten, da im Anfang die siedende Flüssigkeit stösst und überzusteigen droht, so dass man die Retorte nur zur Hälfte anfüllen und die Temperatur nur allmälig steigern darf. Die zwei ersten Fünftheile der überdestillirenden Flüssigkeit werden aufgefangen. Man mischt das Destillat mit Schwefelsäure, die mit etwa 10 Th. Wasser verdünnt ist, und lässt das Gemisch 8—14 Tage lang unter öfterem Umschütteln stehen; sodann verdünnt man es mit Wasser, giesst die wässrige Flüssigkeit ab und behandelt den öligen Theil wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure. Die so erhaltenen sauren Auszüge sind gewöhnlich roth oder dunkelbraun gefärbt, und enthalten ausser mehreren Basen, ein neutrales Oel und Pyrrhol. Man dampft sie ein, um

1) Anderson (1848), Transact. royal soc. of Edinb. XVI. p. 4; Ann. der Chem. und Pharm. LXX. p. 32; Journ. für prakt. Chem. XLV. p. 160; Pharm. Centralbl. 1848 p. 773; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 652.

die in Lösung befindlichen harzähnlichen Substanzen abzuscheiden, und welche bei ihrer Ausscheidung oft heftiges Stossen der siedenden Flüssigkeit bewirken. Man filtrirt, übersättigt mit Kalk und destillirt die Flüssigkeit aus einem Oelbade oder Chlorcalciumbade. Wenn der Kalk in hinreichender Menge hinzugesetzt worden ist, so scheidet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein Oel ab und zugleich nimmt man einen starken Geruch wahr, in welchem man Ammoniak unterscheidet, der zugleich aber auch noch an den fauler Krebse erinnert. Bei Beginn der Destillation geht eine wässrige, durchscheinende, farblose Flüssigkeit über, welche die Basen gelöst enthält; sodann erscheinen ölige Tröpfchen, die sich in dem bereits condensirten Theile auflösen. Zur Abscheidung des Petinins bringt man Kalistückchen zum Destillat, giesst das frei gewordene Oel ab und rectificirt es, wobei man die zwischen 71 und 100° überdestillirenden Antheile für sich auffängt. Man reinigt dieselben durch neue Rectificationen, bis ihr Siedepunkt constant geworden ist. Man trocknet zuletzt das Petinin über Kalihydrat.

Das Petinin ist farblos, durchsichtig, so wasserhell als Aether und von starkem Lichtbrechungsvermögen. Es riecht ausserordentlich stechend, gewissermassen ammoniakalisch, der Geruch ist aber deutlich von dem Ammoniak unterschieden, sobald die stechende Wirkung verschwunden ist oder auch im verdünnten Zustande ist der Geruch unangenehm und erinnert an den fauler Aepfel. Der Geschmack ist brennend und sehr stechend. Es siedet bei etwa 80°.

Es bläuet rothes Lakmuspapier; ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab über dasselbe gehalten, erzeugt reichliche Nebel. Es vereinigt sich mit starken Säuren unter beträchtlicher Wärmeentwickelung.

Es löst sich in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol, Aether und Oelen; es löst sich auch in verdünnter Kalilösung, aber nicht in concentrirter.

Es verbindet sich mit Platinchlorid und Quecksilberchlorid; die entstehenden Doppelsalze sind beide in Wasser löslich. Mit Goldchlorid giebt es einen blassgelben Niederschlag, welcher sich beim Sieden der Flüssigkeit nicht löst und nicht krystallinisch ist.

Das Petinin fällt Eisenoxyd aus seinen Lösungen. Es fällt auch Kupferoxyd und das gefällte Kupferoxyd löst sich in überschüssigem Petinin mit schön blauer Farbe auf.

Concentrirte und siedende Salpetersäure greift das Petinin nur wenig an. Chlorkalklösung greift es auch in der Kälte an und entwickelt einen sehr reizenden Geruch; die Lösung bleibt farblos.

Wenn man Petinin in Salzsäure auflöst und die Lösung mit salpetrigsaurem Kali behandelt, so entwickelt sich Stickstoffgas in reichlicher Menge; wird das Gemenge destillirt, so gehen ölige, in Wasser lösliche Tropfen über, welche *salpetrigsaures Tetryloxyd* [1]) zu sein scheinen.

Brom verwandelt das Petinin in ein schweres, in Säuren unlösliches Oel.

Die *Petininsalze* krystallisiren leicht und sind sehr beständig. Sie verändern sich nicht an der Luft und nehmen selbst bei längerem Aussetzen keine Färbung an. Sie sind alle in Wasser löslich und die mit flüchtigen Säuren sublimiren ohne Zersetzung und setzen sich auf kalten Flächen in Krystallen an.

Das *salzsaure Petinin* ist leicht löslich in Wasser und sublimirt in feinen, nadelförmigen Krystallen.

Das *chlorplatinsaure Petinin* [2]) enthält $C_8 H_{11} N, H Cl, Pt Cl_2$.

	Anderson.	*Theorie.*
Kohlenstoff	16,93	17,08
Wasserstoff	4,17	4,27
Platin	35,46	35,26.

Wenn Platinchlorid zu einer verdünnten Lösung von salzsaurem Petinin gebracht wird, so bleibt das entstandene Doppelsalz in Lösung; sind aber beide Lösungen concentrirt, so fällt ein blassgelber Niederschlag nieder, der durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden kann. Bei hinreichender Concentration erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer Menge schön goldgelber Blättchen, die dem krystallisirten Jodblei gleichen. Sie sind in kaltem Wasser und sehr leicht in heissem Wasser löslich und werden durch Sieden der Lösung nicht zersetzt. Sie sind auch in Alkohol löslich.

Das *chlorquecksilbersaure Petinin* bildet sich als weisser Niederschlag, wenn man eine wässrige Petininlösung mit Quecksilberchloridlösung versetzt. Dieser Niederschlag löst sich in viel warmem Wasser und setzt sich aus der Lösung in Gestalt von Krystallen ab.

---

1) Hofmann, Ann. der Chemie und Pharm. LXXV. p. 367.

2) Anderson nimmt in dem Salz 1 At. Wasser weniger an.

In Alkohol ist der Niederschlag weit löslicher; aus der siedenden Lösung setzen sich schöne, silberglänzende Blättchen ab. Dieses Salz zersetzt sich beim Sieden der wässrigen Lösung unter Abscheidung eines weissen Pulvers. Es löst sich leicht in verdünnter Salzsäure.

Das *schwefelsaure Petinin* wird durch Neutralisation von verdünnter Schwefelsäure mit Petinin dargestellt. Beim Abdampfen entweicht Petinin und die auf Syrupsconsistenz gebrachte Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einer blättrigen Krystallmasse, aus saurem Sulfat bestehend. Diese Krystalle reagiren stark sauer, sind in Wasser leicht löslich und an feuchter Luft leicht zerfliesslich.

Das *salpetersaure Petinin* sublimirt in feinen, wolligen Krystallen, wenn man die Lösung dieses Salzes zur Trockne verdunstet und den Rückstand im Sandbade erwärmt.

Tetryl-Arseniür.

Syn.: Kakodyl der Valeriansäure.

§ 1055 a. Wenn man valeriansaures Kali[1]) mit der gleichen Gewichtsmenge arseniger Säure destillirt, so geht ein gelbliches, schweres Oel von durchdringendem Knoblauchgeruch über. Dieses Oel raucht an der Luft, entzündet sich aber nicht. Mit Quecksilberchlorid bildet es einen dicken, weissen Niederschlag, zugleich verliert es den Lauchgeruch und nimmt einen aromatischen, angenehmen, dem valeriansauren Amyloxyd ähnlichen Geruch an. Es ist löslich in Wasser und scheint Quecksilberoxyd zu Metall zu reduciren.

Einige Zeit lang in einem unvollkommen verschlossenen Gefässe sich selbst überlassen, verwandelt es sich vollständig in eine Masse harter und glänzender, fast farbloser Krystalle, die auch geruchlos sind, nachdem man sie zwischen Fliesspapier ausgepresst hat. Diese Krystalle reagiren sauer, lösen sich in Wasser und werden durch Silberoxyd vollständig zersetzt.

1) Gibbs, Sillim. Journ. (2) XV. p. 118; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVI. p. 222; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1853 p. 439.

II. *Die Valeriansäuregruppe.*

§ 1056. Die Valeriansäureverbindungen sind Derivate der Typen Metall, Oxyd, Chlorür u. s. w., in welchen der Wasserstoff durch $C_{10}H_9O_2$ (*Valeryl*) ersetzt worden ist. Man kennt folgende Glieder:

Valerylhydrür	$C_{10}H_{10}O_2$	$= \left.\begin{matrix} C_{10}H_9O_2 \\ H \end{matrix}\right\}$,
Wasserfreie Valeriansäure	$C_{20}H_{18}O_6$	$= \left.\begin{matrix} C_{10}H_9O_2 . O \\ C_{10}H_9O_2 . O \end{matrix}\right\}$,
Valeriansäurehydrat	$C_{10}H_{10}O_4$	$= \left.\begin{matrix} C_{10}H_9O_2 . O \\ HO \end{matrix}\right\}$,
Valeramid	$C_{12}H_{11}NO_2$	$= N\left\{\begin{matrix} C_{10}H_9O_2 \\ H \\ H. \end{matrix}\right.$

Mehrere Reactionen verknüpfen die Valeriansäuregruppe mit anderen Gruppen, namentlich mit der Tetrylgruppe und Amylgruppe. Das Valeramid verwandelt sich durch wasserfreie Phosphorsäure in Tetrylcyanür (Valeronitril); durch Alkalien wird letzteres in valeriansaures Kali und in Ammoniak übergeführt. Die Verbindungen der Amylgruppe gehen durch Oxydation in Valeriansäure über.

Valerylhydrür.

Syn.: Valeral, Valeriansäurealdehyd.

Zusammensetzung: $C_{10}H_{10}O_2 = C_{10}H_9O_2, H$.

§ 1057. Diese Verbindung bildet sich bei der Einwirkung oxydirender Agentien (Salpetersäure, Chromsäure) auf Amyloxydhydrat (Dumas und Stas), bei der trocknen Destillation valeriansaurer Salze, namentlich des valeriansauren Baryts (Chancel), und der Einwirkung eines Gemenges von Mangansuperoxyd und Schwefelsäure auf Pflanzenleim (Keller)[1].

Es scheint auch bei der Einwirkung eines Gemenges von Schwefelsäure und chromsaurem Kali auf Ricinusöl zu entstehen[2]).

1) Dumas und Stas (1840), Ann. de Chim. et de Phys. LXXIII. p. 145; Journ. f. prakt. Chem. XXI. p. 289; Chancel, Compt. rend. XXI. p. 934; Journ. für prakt. Chem. XXXVI. p. 447.

2) Arzbächer, Annal. der Chemie und Pharm. LXXIII. p. 202.

Folgende Methode ist zur Darstellung des Valerylhydrürs aus Kartoffelfuselöl sehr anzuempfehlen[1]: Man wendet an 11 Th. Oel, $12^1/_3$ Th. zweifach chromsaures Kali und $16^1/_3$ Th. Schwefelsäure (SO_3, HO). Man verdünnt die Säure mit einem gleichen Volumen Wasser, und setzt nach und nach das Oel zu, wobei man beständig abkühlt. Sodann löst man das zweifach chromsaure Kali in warmem Wasser, bringt die Lösung in eine Retorte und giesst nach und nach das Schwefelsäuregemisch hinzu. Es entwickelt sich so viel Wärme, dass der grösste Theil des Valerylhydrürs überdestillirt. Man decantirt die in der Vorlage enthaltene ölige Schicht, wäscht sie mit Kali und mischt sie mit einer concentrirten Lösung von zweifach schwefligsaurem Natron; auf diese Weise bilden sich Krystalle von zweifach schwefligsaurem Valeryl-Natron, die man auspresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Zuletzt destillirt man diese Krystalle mit einer Lösung von kohlensaurem Natron und trocknet das freigewordene Valerylhydrür über Chlorcalcium.

Das Valerylhydrür ist wasserhell, farblos, sehr beweglich und siedet bei 96—97°. Sein spec. Gewicht = 0,820; seine Dampfdichte = 2,96. Sein Geschmack ist brennend, sein Geruch durchdringend. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in allen Verhältnissen in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen. Es ist entzündlich und brennt mit leuchtender, bläulich umsäumter Flamme (Chancel). Bis über seinen Siedepunkt erhitzt, verwandelt es sich in eine Flüssigkeit, welche zwischen 150 und 200° siedet.

Oxydirende Agentien verwandeln das Valerylhydrür im Allgemeinen in Valeriansäure; diese Umwandelung geht bei Zutritt von Sauerstoff und Gegenwart von Platinschwamm ebenfalls vor sich.

Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration wirkt auf das Valerylhydrür äusserst heftig ein und man erhält eine der Nitropropionsäure ähnliche Nitrosäure.

Metallderivate des Valerylhydrürs.

§ 1058. Valeryl-Ammonium, Valeral-Ammoniak, $C_{10}H_9(NH_4)O_2$. Ein wässriges Gemenge von Valerylhydrür und Ammo-

---

1) Parkinson, Privatmittheilung (seitdem Ann. der Chem. und Pharm. XC. p. 114. W.).

niak trübt sich und scheidet kleine, glänzende Krystalle ab, welche viel Krystallwasser enthalten, das sie im Vacuum über einem Gemenge von Salmiak und Kalk verlieren. Das durch Destillation des valeriansauren Kalkes erhaltene Valerylhydrür giebt mit Ammoniak keine krystallinische Verbindung, weshalb man zwei Modificationen des Valerylhydrürs annehmen muss [1]).

Schwefligsaure Derivate des Valerylhydrürs.

§ 1058 a. Das Valerylhydrür verbindet sich mit den zweifach schwefligsauren Alkalien.

Schwefligsaures Valeryl-Natron ist in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirbar; ätzende und kohlensaure Alkalien zersetzen es unter Freiwerden von Valerylhydrür (Parkinson).

Ammoniakderivate des Valerylhydrürs.

§ 1058 b. Die im Nachstehenden beschriebene Verbindung bildet sich durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Valeryl-Ammonium (Valeral-Ammoniak):

$$3\,\underbrace{C_{10}H_9(NH_4)O_2}_{\text{Valeral-Ammoniak.}} + 4\,HS = \underbrace{C_{30}H_{31}NS_4}_{\text{Valero-Thialdin.}} + 2\,NH_3 + 6\,HO.$$

§ 1058 c. Das Valero-Thialdin, Valeraldin [2]), $C_{30}H_{31}NS_4$, eine organische, dem Thialdin (vrgl. Bd. I., S. 751) entsprechende Base, bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Valeral-Ammoniak.

Wenn man Valeral-Ammoniak in Wasser vertheilt, etwas Ammoniak hinzusetzt und sodann einen Strom Schwefelwasserstoff hindurchleitet, so verschwinden die Krystalle allmälig und auf der Oberfläche der Flüssigkeit sammelt sich das Valero-Thialdin als dickflüssiges Oel an.

Es besitzt einen nicht sehr starken unangenehmen Geruch, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, reagirt alkalisch, wird nicht fest in einem Gemenge von Kochsalz und Schnee und verflüchtigt sich beim Erhitzen scheinbar ohne Zersetzung.

---

1) Keller (1849), Ann. der Chem. und Pharm. LXXII. p. 35; Limpricht (1854), ibid. XC. p. 111.

2) Beissenhirtz (1854), Ann. der Chem. und Pharm. XC. p. 109.

Das *salzsaure Valero-Thialdin*, $C_{30} H_{31} N S_4$, H Cl. Mit Salzsäure übergossen, erstarrt das Valero-Thialdin zu einer festen Masse, die in heissem Weingeist löslich ist, aus welchem sie in Gestalt weisser Nadeln krystallisirt. Salpetersaures Silberoxyd fällt aus der wässrigen Lösung anfangs Chlorsilber, das bald schwarz wird von ausgeschiedenem Schwefelsilber; beim Erwärmen in einem verschlossenen Gefässe kann auf diese Weise aller in der Base enthaltene Schwefel abgeschieden werden [1]).

Cyanwasserstoffsaure Derivate des Valerylhydrürs.

§ 1059. Leucin, Käseoxyd, Aposepedin, $C_{12} H_{13} N O_4$. Nach der Zusammensetzung und den Reactionen zu urtheilen, ist dieser Körper [2]) homolog mit dem Glycocoll (§ 129, Bd. I., S. 247) und dem Alanin (§ 449, Bd. I., S. 756). Es ist daher möglich, dass man es aus Valerylhydrür und Cyanwasserstoffsäure erhalte:

$$\underbrace{C_{10} H_{10} O_2}_{\text{Valerylhydrür.}} + \underbrace{C_2 H N}_{\text{Cyanwasserstoffsäure.}} + 2 H O = \underbrace{C_{12} H_{13} N O_4}_{\text{Leucin.}}$$

Das Leucin wurde zuerst als Zersetzungsproduct bei der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Leim, Fleisch und Wolle beobachtet. Seitdem ist es als ziemlich constant auftretendes Product beim Behandeln der eiweissähnlichen Körper, namentlich des Käses und des Klebers, sowohl mit concentrirter und verdünnter Schwefelsäure, als auch mit ätzenden Alkalien, sowie beim Faulen derselben nachgewiesen worden. In diesen Reactionen ist das Leucin oft von Glycocoll begleitet. Gössmann fand das Leucin ferner in der bei der Destillation des Harnes zurückbleibenden Kohle; derselbe Chemiker beobachtete auch, dass Thialdin durch Silberoxyd entschwefelt und in Leucin übergeführt werden könne:

---

1) Es bildet sich hierbei die Base $C_{30} H_{31} N O_4$, dem Leucin homolog?

2) Proust (1818), Ann. de Chim. et de Phys. X. p. 40; Braconnot, ibid. XIII. p. 119; Mulder, Journ. für prakt. Chem. XVI. p. 290; XVII. p. 57; Bopp, Ann. der Chem. und Pharm. LXIX. p. 20; Laurent und Gerhardt, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXIV. p. 321; Cahours, Compt. rend. XXVII. p. 265; Gössmann (1854), Ann. der Chem. und Pharm. XC. p. 184; XCI. p. 129.

$$\underbrace{C_{12}H_{13}NS_4}_{\text{Thialdin.}} + 4\,AgO = \underbrace{C_{12}H_{13}NO_4}_{\text{Leucin.}} + 4\,AgS.$$

Das Leucin findet sich nach Frerichs und Städeler auch in der menschlichen Leber [1]).

Zur Darstellung des Leucins sind mehrere Methoden vorgeschlagen worden. Nach Braconnot erhält man es auf folgende Art: Ein Stück Ochsenfleisch wird zerhackt, mit Wasser ausgewaschen und dann stark ausgepresst, der Rückstand wird mit einer gleichen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure gelinde erwärmt, bis das Fleisch vollständig gelöst ist. Nach dem Erkalten entfernt man das ausgeschiedene Fett, verdünnt das Gemisch mit Wasser, dessen Menge das $3^1/_2$ fache vom Gewicht des angewendeten Fleisches beträgt, kocht es neun Stunden lang unter fortwährender Ersetzung des verdampften Wassers, entfernt die Schwefelsäure durch Kreide, dampft das Filtrat bis zur Extractconsistenz ab und zieht den Rückstand wiederholt mit siedendem Alkohol aus. Aus den alkoholischen Lösungen scheidet sich beim Erkalten das Leucin krystallinisch aus (30 Gr. Muskelfaser liefern ungefähr 1 Gr. unreines Leucin). Das Product enthält noch etwas durch Gerbsäure fällbare thierische Substanz; um es zu reinigen, löst man es in Wasser, und setzt zu der Flüssigkeit so lange Gerbsäurelösung, als diese noch etwas fällt, filtrirt nach einigen Stunden und dampft ab.

Nach Mulder enthält das so dargestellte Leucin noch Glycocoll.

Hinterberger verfährt zur Darstellung des Leucins auf folgende Weise [2]): Man kocht 1 Th. Hornspäne mit 4 Th. Schwefelsäure und 12 Th. Wasser 36 Stunden lang unter zeitweisem Ersatz des verdampfenden Wassers, bindet die Schwefelsäure durch Sättigen mit überschüssiger Kalkmilch an Kalk, kocht die Flüssigkeit noch 24 Stunden lang mit dem Niederschlag, presst dann aus, neutralisirt die Flüssigkeit mit Schwefelsäure, filtrirt und setzt so lange essigsaures Bleioxyd hinzu, bis alle überschüssige Schwefelsäure entfernt ist. Den Bleiüberschuss scheidet man mittelst Schwefelwasserstoff ab und kocht die Flüssigkeit mit dem gefällten Schwefelblei. Beim

---

1) Frerichs und Städeler (1854), Müller's Archiv 1854 p. 387; Pharm. Centralbl. 1854 p. 861.

2) Hinterberger (1849), Ann. der Chemie und Pharm. LXXI. p. 70; Pharm. Centralbl. 1850 p. 213; Liebig u. Kopp's Jahresber. 1849 p. 502.

Filtriren erhält man eine wenig gefärbte Flüssigkeit. Durch Eindampfen derselben bilden sich Krystalle von Tyrosin. Aus den Mutterlaugen erhält man das Leucin ziemlich rein. Um letzteres zu reinigen, löst man es in warmem Wasser, digerirt die Flüssigkeit mit Bleioxydhydrat, zersetzt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, dampft ab und reinigt die so erhaltenen Krystalle durch Thierkohle.

Nach Zollikofer [1]) giebt das elastische Gewebe des Thierkörpers beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure als einziges krystallinisches Zersetzungsproduct Leucin und eignet sich deshalb vorzugsweise zur Darstellung des letzteren. Nackenband des Ochsen wird durch Auskochen mit essigsäurehaltigem Wasser und nachheriges mechanisches Bearbeiten vom Bindegewebe, durch Aether erforderlichen Falles von Fett befreit, mit verdünnter Schwefelsäure (8 Th. Säure auf 12 Th. Wasser) 48—50 Stunden lang unter zeitweiser Ersetzung des verdampfenden Wassers gekocht, die entstandene Lösung mit etwas überschüssiger dünner Kalkmilch versetzt und einige Stunden lang gekocht, das Filtrat mit Schwefelsäure genau neutralisirt und eingedampft, die von noch ausgeschiedenem schwefelsauren Kalk getrennte Flüssigkeit im Wasserbade zu dünner Syrupsconsistenz eingedampft, wo sich dann beim Erkalten unreines Leucin abscheidet, das durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt wird. Die schwefelsauren Mutterlaugen krystallisiren bis auf den letzten Tropfen, ohne etwas Anderes als Leucin zu geben.

Mulder kocht Albumin, Fleisch oder Leim mit Kalilauge bis zur vollständigen Zersetzung, neutralisirt mit Schwefelsäure, dampft ab und entzieht dem Rückstand das Leucin durch Alkohol.

Bopp giebt folgende Methode an [2]): Man trägt 1 Th. Pulver von trocknem, fettfreien Albumin, Fibrin oder Caseïn in 1 Th. Kalihydrat, das in einem eisernen Tiegel von 25 facher Capacität bis zum Schmelzen erhitzt sich befindet, setzt nach einer halben Stunde, nachdem sich unter starkem Schäumen Wasserstoff und Ammoniak entwickelt hat und die anfänglich braune Farbe des Gemisches in Gelb übergegangen ist, vorsichtig Wasser hinzu, sättigt mit Essigsäure und filtrirt die Flüssigkeit noch heiss.

---

1) Zollikofer (1852), Ann. der Chemie und Pharm. LXXXII. p. 162; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 696.

2) Bopp, Ann. der Chem. und Pharm. LXIX. p. 20.

Beim Erkalten erhält man Nadelbüschel von Tyrosin (bei gut gelungener Operation erfüllen diese Krystalle das Filtrat und betragen um so weniger, je länger das Schmelzen dauerte). Man decantirt die Flüssigkeit, aus der sich die Krystalle abgeschieden haben, dampft sie bis zur Krystallhaut ab, stellt sie 24 Stunden lang hin und zieht sie mit Alkohol aus, welcher einen aus Leucin und etwas Tyrosin bestehenden Rückstand hinterlässt. Eine gewisse Menge Leucin bleibt in der weingeistigen Lösung: man setzt zu derselben mit Alkohol verdünnte Schwefelsäure, so lange als sich noch schwefelsaures Kali ausscheidet, entfernt den Alkohol durch Verdunsten, die Schwefelsäure durch essigsaures Bleioxyd, dann das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff, und erhält beim Abdampfen Krystalle von Leucin, sowie einen nichtkrystallisirbaren Syrup, der um so weniger beträgt, je länger man geschmolzen hatte. Um das Leucin von Tyrosin und einer eigenthümlichen färbenden Substanz zu befreien, löst man es in so viel heissem Wasser, dass daraus beim Erkalten mit dem meisten Tyrosin nur wenig Leucin anschiesst, digerirt die Mutterlauge mit Bleioxydhydrat, welches den Farbstoff und etwas Leucin aufnimmt, behandelt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff und dampft das nur noch gelbliche Filtrat in einem Kolben bis zur Krystallhaut ab, worauf beim Erkalten Leucin anschiesst, das durch Waschen mit kaltem Wasser und Weingeist, durch Thierkohle und durch Umkrystallisiren vollständig entfärbt werden kann.

Beabsichtigt man blos Leucin darzustellen, so braucht man das Kaligemisch nur so lange zu erhitzen, bis das stärkste Aufschäumen vorüber ist; es bildet sich die nämliche Menge Leucin, aber kein Tyrosin.

Man kann auch behufs der Darstellung des Leucins 1 Th. Käse, Fleisch oder Eiweiss mit 50 Th. Wasser 6 Wochen lang bei etwas über 20° faulen lassen; man kocht sodann die trübe Flüssigkeit mit etwas Kalkmilch, fällt den Kalk durch einen geringen Ueberschuss von Schwefelsäure, dampft das Filtrat ab, fällt mit essigsaurem Bleioxyd, dampft das Filtrat zur Syrupsconsistenz ab, befreit das sich absetzende Leucin durch Alkohol von dem übrigen Syrup, reinigt es durch Lösen in Wasser, Behandeln mit Schwefelwasserstoff, Krystallisiren mit kaltem Wasser und Weingeist.

Das Thialdin lässt sich nach Gössmann[1]) mit Leichtigkeit in Leucin verwandeln, indem man Thialdin mit Wasser und Silberoxyd erhitzt, wobei das letztere zu Schwefelsilber wird. Man schliesst frisch gefälltes Silberoxyd mit Wasser und Thialdin in eine Glasröhre ein und erhitzt das Gemenge 3—4 Stunden lang in siedendem Wasser. Die vom Schwefelsilber abfiltrirte Flüssigkeit erstarrt, bis zur Syrupsconsistenz eingedampft, zu einer krystallinischen Masse, welche leicht in absolutem Alkohol sich löst. Aus dieser Lösung scheidet sich das Leucin ab.

§ 1060. Das Leucin krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden, farblosen Blättern und Schuppen, die sich fett anfühlen, auf dem Wasser schwimmen und dem Cholesterin sehr ähnlich sind. Unter dem Mikroskop erscheint das aus den Lösungen abgeschiedene Leucin meist in Drusen von Blättchen, deren Contouren schwer genau zu unterscheiden sind; in der Regel sieht man blos einzelne Kanten als scharfe, schwarze Linien[2]). Es löst sich in Wasser sehr leicht, in Alkohol ziemlich schwer (nach Mulder löst es sich in der Kälte in 658 Th. Alkohol von 0,828; nach Zollikofer löst es sich in 27 Th. kaltem Wasser, in 1040 Th. kaltem Alkohol von 96 Proc. und in 800 Th. warmem Alkohol von 98 Proc.). In Aether ist es selbst in der Wärme unlöslich. Essigsäure und essigsaures Kali vermehren des Leucins Löslichkeit in Wasser und in Alkohol. Bei vorsichtigem Erhitzen verflüchtigt es sich unter Bildung dicker, weisser Nebel vollständig, ohne zu schmelzen. Führt man diese Operation in einem an beiden Enden offenen Glasrohre aus, so verflüchtigt es sich sehr rasch in Gestalt wolliger, dem Zinkoxyd ähnlicher Flocken. Erhitzt man es plötzlich, so schmilzt es und hinterlässt einen kohligen Rückstand.

Es löst sich leicht in verdünnten Säuren und bildet gut krystallisirbare Verbindungen; es verbindet sich auch mit den Erd- und Metallsalzen.

Wenn man Leucin mit verdünnter Schwefelsäure und Mangan-

---

1) Gössmann (1854), Compt. rend. XXXVIII. p. 556; Ann. der Chem. und Pharm. XC. p. 184; Journ. für prakt. Chem. LXIII. p. 190; Pharm. Centralbl. 1854 p. 672.

2) Funke, Atlas der physiol. Chem. 1853 Taf. III. Fig. 6.

superoxyd destillirt, so erhält man Tetrylcyanür (Valeronitril), Kohlensäure und Wasser [1]).

$$\underbrace{C_{12}H_{13}NO_4}_{\text{Leucin.}} + 4\,O = \underbrace{C_{10}H_9N}_{\text{Tetrylcyanür.}} + 2\,CO_2 + 4\,HO.$$

Derselbe Körper (Tetrylcyanür) bildet sich neben Chlorcyan nach Gössmann, wenn man Chlor bis nahe zur Sättigung in eine Lösung von Leucin in kohlensaurem Kali einleitet [2]).

Bei der Destillation von Leucin mit Mangansuperoxyd und concentrirterer Schwefelsäure erhält man ausser Tetrylcyanür auch Valeriansäure und der Rückstand enthält Ammoniak. Durch Oxydation mit Bleisuperoxyd und Wasser bilden sich nur Spuren von Tetrylcyanür, aber viel Butyrylhydrür (Butyral) und Ammoniak, die sich mit einander zu Butyral-Ammoniak vereinigen [3]).

Das Leucin löst sich leicht in Kalilauge auf. Schmilzt man Leucin mit Kalihydrat, so verwandelt es sich unter Entwickelung von Wasserstoff und Ammoniakgas in valeriansaures Kali; hierbei entsteht vermuthlich anfangs unter Entwickelung von Wasserstoff Cyankalium und valeriansaures Kali, welches erstere bei stärkerem Erhitzen unter Entwickelung von Ammoniak zerstört wird:

$$\underbrace{C_{12}H_{13}NO_4}_{\text{Leucin.}} + 2\,KO, HO = \underbrace{C_{10}H_9KO_4}_{\text{Valeriansaures Kali.}} + \underbrace{C_2NK}_{\text{Cyankalium.}} + H_2 + 4\,HO.$$

Durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf Leucin bildet sich nach Strecker [4]) *Leucinsäure* $C_{12}H_{12}O_6$:

$$\underbrace{C_{12}H_{13}NO_4}_{\text{Leucin.}} + NO_3 = \underbrace{C_{12}H_{12}O_6}_{\text{Leucinsäure.}} + 2\,N + HO.$$

Dieselbe Säure bildet sich nach Gössmann beim Behandeln von Leucin durch Chlor bei Gegenwart von Alkalien.

Eine wässrige Lösung des Leucins wird mit Ausnahme des basisch-essigsauren Bleioxydes durch Metallsalze, selbst durch salpetersaures Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd, und Quecksilberchlorid nicht gefällt.

---

1) Liebig, Ann. der Chem. und Pharm. LXX. p. 313.
2) Gössmann (1854), ibid. XCI. p. 136.
3) Liebig, a. a. O.
4) Strecker, Ann. der Chem. und Pharm. LXXII. p. 89.

§ 1060a. **Leucinsalze.** Die Verbindungen des Leucins mit den Säuren lassen sich direct darstellen.

Das *salzsaure Leucin*, $C_{12}H_{13}NO_4$, HCl bildet in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Das *salpetersaure Leucin*, auch Leucinsalpetersäure genannt, $C_{12}H_{13}NO_4$, NO_6H bildet farblose, concentrisch gruppirte Nadeln.

Der *leucinsalpetersaure Kalk* bildet kleine Warzen, welche Krystallwasser enthalten.

Die *leucinsalpetersaure Magnesia* bildet kleine, körnige Krystalle.

Das Leucin bildet auch mit *salpetersaurem Silberoxyd* ein krystallisirbares Salz.

Das *Leucin-Kupferoxyd*, $C_{12}H_{13}NO_4$, CuO. Frisch gefälltes Kupferoxydhydrat löst sich in Leucinlösung leicht und in grosser Menge zu einer lasurblauen Flüssigkeit auf. Kocht man die Leucinlösung mit überschüssigem Kupferoxydhydrat, so bilden sich zwei Reihen von Verbindungen, die eine von löslichen, die andere von unlöslichen Körpern. Beim Abdampfen der mit Kupferoxydhydrat durch Kochen gesättigten Leucinlösung im Wasserbade scheidet sich die oben erwähnte Verbindung in tiefblauen, dem Kupferoxyd-Ammoniak ähnlichen Krystallen aus. Beim raschen Abdampfen lagert sich die Verbindung in Lamellen auf der Oberfläche und am Boden ab[1]).

Das *Leucin-Quecksilberoxyd*, $C_{12}H_{13}NO_4$, HgO wird dargestellt, indem man zu einer siedenden Leucinlösung Quecksilberoxyd setzt, so lange als dasselbe sich noch löst. Aus der filtrirten klaren Lösung scheiden sich beim Eindampfen zunächst weisse, körnige Massen, dann Lamellen ab. Gössmann fand in dieser Verbindung 47,3 Proc. Quecksilberoxyd; die obige Formel verlangt 45,2 Proc.[2]).

Das *Leucin-Bleioxyd*, $C_{12}H_{13}NO_4$, PbO. Ein siedendes wässriges Gemisch von Leucin und neutralem essigsauren Bleioxyd setzt bei vorsichtigem Zusatz perlmutterglänzende Blättchen der obigen Verbindung ab (Strecker)[3]). Nach Gössmann entsteht eine unlösliche

---

1) Gössmann (1854), Ann. der Chem. und Pharm. XCI. p. 132; Pharm. Centralbl. 1854 p. 801.

2) Gössmann, a. a. O.

3) Strecker, Ann. der Chem. und Pharm. LXXII. p. 89.

Verbindung von der obigen Formel, wenn man Leucinlösung mit überschüssigem Bleioxyd kocht, oder wenn man zu einem kochenden Gemische von Leucin und essigsaurem Bleioxyd Ammoniak im Ueberschusse hinzusetzt.

§ 1060 b. Leucinsäure, $C_{12}H_{12}O_6$. Diese von Strecker[1]) entdeckte und noch wenig untersuchte Säure bildet sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Leucin:

$$\underbrace{C_{12}H_{13}NO_4}_{\text{Leucin.}} + NO_3 = \underbrace{C_{12}H_{12}O_6}_{\text{Leucinsäure.}} + HO + 2N.$$

Sie entsteht demnach auf dieselbe Weise wie die Glycolsäure aus dem Glycocoll (vergl. Bd. I., S. 257) und die Milchsäure aus dem Alanin (vergl. Bd. I., S. 758).

Leitet man in eine wässrige Leucinlösung salpetrige Säure, so findet lebhafte Entwickelung von Stickstoffgas statt und die Flüssigkeit enthält Leucinsäure gelöst, welche man ihr durch Schütteln mit Aether entziehen kann (Strecker). Nach Gössmann bildet sich ferner die Leucinsäure beim Behandeln einer Lösung von Leucin in Natronlauge mit Chlorgas.

Die Leucinsäure geht mit allen Metalloxyden lösliche Verbindungen ein, die zum grossen Theile krystallisiren.

Methyl-, Aethylderivate des Valerylhydrürs.

§ 1061. Valeron, Tetryl-Valerür, $C_{18}H_{18}O_2 = C_8H_9, C_{10}H_9O_2$. Diese Verbindung bildet sich nach Löwig[2]), wenn man Valeriansäure vorsichtig mit überschüssigem Kalk erhitzt und das Destillat durch Rectification über frischen Kalk reinigt.

Das Valeron ist eine farblose, sehr dünne Flüssigkeit von angenehm ätherartigem Geruche, der etwas an den der Valeriansäure erinnert.

Es ist leichter als Wasser und löst sich darin nicht auf; es ist leicht löslich in Aether und Alkohol. Es brennt mit russender Flamme. Sein Siedepunkt liegt weit unter 100°.

---

1) Strecker, a. a. O.

2) Löwig (1837), Poggend. Annal. XLII. p. 412.

Nach Chancel[1]) ist das Valeron Löwig's nur ein Gemenge von viel Valerylhydrür mit sehr wenig Valeron.

§ 1061 a. Williamson[2]) erhielt bei der Destillation eines Gemenges von valeriansaurem Kali und essigsaurem Natron nach gleichen Aequivalenten eine Verbindung $C_{12}H_{12}O_2$. Diese Verbindung wurde mit Kalilösung gewaschen und rectificirt. Sie erscheint als ein constant bei 120° siedendes Oel. Seine Menge beträgt $^2/_3$ des Gesammtproductes.

Seine Bildung erklärt sich durch folgende Gleichung:

$$\underbrace{C_{10}H_9MO_4}_{\text{Valeriansaures Salz.}} + \underbrace{C_4H_3MO_4}_{\text{Essigsaures Salz.}} = 2\,\underbrace{(CO_2,\ MO)}_{\text{Kohlensaures Salz.}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_2}_{\text{Das Oel.}}$$

Das so dargestellte Oel ist augenscheinlich Methyl-Valerylür oder Tetryl-Acetylür:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{10}H_9O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}}_{\text{Methyl-Valerylür.}} \text{ oder } \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_8H_9\end{matrix}\right\}}_{\text{Tetryl-Acetylür.}}.$$

Anhang zu dem Valerylhydrür.

§ 1061 b. Valerianöl, Baldrianöl[3]). Das aus der Baldrianwurzel dargestellte Oel besteht zum grössten Theile aus zwei Oelen, von denen das eine (*Borneen*) mit dem Terpentinöl isomer ist; das andere, sauerstoffhaltig und weniger flüchtig als das erste, ist *Valerol* genannt worden. Das Baldrianöl enthält ausserdem Valeriansäure in veränderlichen Mengen, Harz und einen campherartigen Körper, der mit dem Borneocampher (*Borneol*) identisch ist und durch die Einwirkung von Feuchtigkeit auf den in dem Oel enthaltenen Kohlenwasserstoff entstanden zu sein scheint.

Frisch und rectificirt ist das Oel neutral, wasserhell und von

---

1) Chancel, Compt. rend. XXI. p. 905.

2) Williamson (1851), Ann. der Chemie und Pharm. LXXX. p. 86.

3) Ettling, Ann. der Chem. und Pharm. IX. p. 40; Krauss, Chemie der organ. Verbind. von Löwig II. p. 37; Gerhardt, Ann. de Chim. et de Phys. (3) VII. p. 275; Ann. der Chem. und Pharm. XLV. p. 29; Journ. für prakt. Chem. XXVII. p. 124.

nicht unangenehmem Geruch; bei Zutritt der Luft aber verharzt es sich und wird übelriechend in dem Grade, in dem die Valeriansäure sich nach und nach entwickelt. Ein altes Oel ist immer sauer und dick.

Die Valeriansäure entsteht aus dem Valerol.

Um das Valerol aus dem Oel im reinen Zustande darzustellen, muss man die letzten Antheile der Destillation des Oeles einige Zeit auf 200° erhalten und sodann mittelst Eis abkühlen. Sie erstarren dadurch zu einer Masse, wenn sie vollständig von dem Kohlenwasserstoff befreit sind; zwei bis drei Rectificationen sind zur Reinigung des Productes hinreichend. Die flüchtigen fremden Substanzen werden mit den ersten Antheilen der destillirenden Flüssigkeit entfernt. Man wäscht das Product mit kohlensaurem Natron und destillirt es schnell, am besten in einem Kohlensäurestrome.

Das Valerol ist bei gewöhnlicher Temperatur gewöhnlich flüssig, sobald es aber bis zu einigen Graden unter 0° abgekühlt worden ist, bleibt es bis zu + 20° in farblosen, wasserhellen Prismen; bei höherer Temperatur schmelzen die Krystalle und bleiben im flüssigen Zustande, bis man sie von Neuem einer niederen Temperatur aussetzt. Im reinen Zustande ist das Valerol neutral und besitzt keinen Baldriangeruch; sein Geruch ist schwach und heuähnlich; an der Luft wird es nach und nach sauer und nimmt dabei den charakteristischen Geruch der Valeriansäure an, zugleich wird es durch theilweise Verharzung dick.

Es ist leichter als Wasser, darin wenig löslich, leicht löslich aber in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen.

Zusammensetzung des Valerols:

	Gerhardt.						*Theorie.*
Kohlenstoff	73.18	73,52	73,60	73,47	73,75	73,73	73,47
Wasserstoff	10,49	10,49	10,30	10,21	10,21	10,20	10,20
Sauerstoff	16,33	15,99	16,10	16,32	16,04	16,07	16,33
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Diese Zahlen sind im Einklang mit der Formel $C_{12} H_{10} O_2$.

Concentrirte Schwefelsäure löst es auf und färbt es blutroth; dabei bildet sich eine gepaarte Verbindung (*Sulfovalerolat*); durch überschüssiges Brom verdickt es sich zu einem braunen Pech; mit Salpetersäure bildet es ein gelbes Harz.

Durch kochende Kalilauge wird es nicht merklich verändert,

durch schmelzendes Kalihydrat bildet sich unter Wasserstoffentwickelung kohlensaures und valeriansaures Kali. Diese Reaction lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underbrace{C_{12}H_{10}O_2}_{\text{Valerianöl.}} + 6\,HO = \underbrace{C_{10}H_{10}O_4}_{\text{Valeriansäure.}} + 2\,CO_2 + 3\,H_2.$$

Wasserfreie Valeriansäure.

Syn.: Valeriansaure Valeriansäure.

Zusammensetzung: $C_{20}H_{18}O_6 = C_{10}H_9O_3, C_{10}H_9O_3$.

§ 1062. Man erhält diese Substanz[1]) durch Behandeln von trocknem valeriansaurem Kali mit Phosphoroxychlorür. Man pulvert das Salz in einem vorher erwärmten Mörser und bringt es noch warm in einen Ballon; nach dem Erkalten benetzt man es gleichförmig mit dem Oxychlorür, das man in den Ballon mittelst einer ausgezogenen Röhre einführt. Die Reaction findet unter beträchtlicher Temperaturerhöhung statt und das Oxychlorür verschwindet gänzlich, wenn man beide Substanzen in den von der Theorie angegebenen Proportionen (6 At. Salz auf 1 At. Oxychlorür) anwendet. Das Gemenge verwandelt sich in eine Salzmasse, die mit einer öligen Substanz — der wasserfreien Valeriansäure — imprägnirt ist. Um dieselbe zu reinigen, wird sie zuerst mit einer sehr verdünnten Lösung von kohlensaurem Kali und sodann mit Aether behandelt. Die ätherische Lösung wird mit Chlorcalcium zusammengeschüttelt und hierauf im Wasserbade abgedampft. Man muss hierbei alkoholfreien Aether anwenden, weil ausserdem der Alkohol einen Theil des Productes in valeriansaures Aethyloxyd überführen würde. Wenn man sich bei dieser Darstellung anstatt eines Ballons einer Retorte bedient, so lässt sich die wasserfreie Säure aus der Salzmasse direct durch Destillation gewinnen; in diesem Falle ist aber das Oxychlorür im geringen Ueberschuss anzuwenden, da, wenn der Rückstand nicht zersetztes valeriansaures Kali enthält, die Zersetzungsproducte dieses Salzes durch die Wärme sich mit dem Destillat mischen. In jedem

---

1) Chiozza (1852), Compt. rend. XXXV. p. 568; XXXVI. p. 630; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIV. p. 106; Journ. für prakt. Chem. LVIII. p. 23; Liebig und Kopp's Jahresb. 1852 p. 453.

Falle muss die wasserfreie Säure mit einer alkalischen Lösung behandelt und durch Aether aufgenommen werden.

Die wasserfreie Valeriansäure ist ein wasserhelles, sehr bewegliches Oel von 0,934 spec. Gewicht bei 15°. Frisch dargestellt, besitzt sie einen Aepfelgeruch, der nicht unangenehm ist; wenn man sich aber die Hände damit einreibt, so verbreiten dieselben nach einiger Zeit den unerträglichen Geruch des Valeriansäurehydrates. Ihr Dampf greift die Augen an und reizt zum Husten.

Der Siedepunkt der wasserfreien Valeriansäure ist constant bei ungefähr 215°. Gegen das Ende der Destillation steigt er indessen bis auf 220° und in der Retorte bleibt ein geringer Rückstand von Kohle. Durch wiederholte Rectificationen wird die wasserfreie Valeriansäure sauer. Ihre Dampfdichte = 6,23.

In einem offenen Gefässe der Luft ausgesetzt, geht sie allmälig in das Säurehydrat über; diese Umwandelung geht etwas schneller in warmem Wasser, bei Anwendung von siedender Kalilösung in einigen Minuten vor sich. Bringt man in einem Probirglase zu wasserfreier Valeriansäure eine zur vollständigen Umwandelung in valeriansaures Salz nicht hinreichende Quantität Kalihydrat, so findet bei geringem Erwärmen heftige Reaction statt, und das vor dem Kalizusatz vollkommen neutrale Product nimmt eine stark saure Reaction an: es bildet sich nämlich für jedes Molekül valeriansaures Kali, das durch doppelte Zersetzung entsteht, zugleich auch ein Molekül Valeriansäurehydrat:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_{10}H_9O_2.O \\ C_{10}H_9O_2.O \end{matrix}\right\}}_{\text{Wasserfreie Valeriansäure.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} KO \\ HO \end{matrix}\right\}}_{\text{Kalihydrat.}}$$

$$= \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{10}H_9O_2.O \\ KO \end{matrix}\right\}}_{\text{Valeriansaures Kali.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{10}H_9O_2.O \\ HO \end{matrix}\right\}}_{\text{Valeriansäurehydrat.}}$$

§ 1063. Wasserfreie Benzo-Valeriansäure [1]), benzoesaure Valeriansäure oder valeriansaure Benzoesäure, $C_{24}H_{14}O_6 = C_{10}H_9O_3, C_{14}H_5O_3$. Man erhält diese Säure bei der Einwirkung

---

1 Chiozza (1853), a. a. O.

von Benzoylchlorür auf valeriansaures Kali; die Reaction ist sehr lebhaft und man braucht kaum zu erhitzen; man behandelt das Product mit einer sehr verdünnten Lösung von kohlensaurem Kali und verfährt dann genau wie bei der wasserfreien Valeriansäure.

Die wasserfreie Benzo-Valeriansäure ist ein wasserhelles, das Licht stark brechendes, neutrales Oel und ist schwerer als Wasser. Ihr Geruch ist fast derselbe wie der der wasserfreien Valeriansäure; ihre Dämpfe sind scharf und greifen die Augen an.

Alkalische Lösungen verwandeln sie in valeriansaures und benzoesaures Salz.

Bei ungefähr 260° zerfällt sie in wasserfreie Valeriansäure und wasserfreie Benzoesäure. Dieses Zerfallen geschieht jedoch nicht mit der Sauberkeit, die man bei der essigsauren Benzoesäure bemerkt, und es ist nothwendig, das Product mehrere Male zu rectificiren, ehe man die wasserfreie Valeriansäure rein erhält.

Valeriansäure.

Syn.: Baldriansäure, Delphinsäure, Phocaensäure.

Zusammensetzung: $C_{10}H_{10}O_4 = C_{10}H_9O_3, HO$.

§ 1064. Diese Säure wurde zuerst von Chevreul[1]) aus dem Delphinöl erhalten; Pentz und später Grote fanden dieselbe in der Baldrianwurzel. Ettling hat dieselbe zuerst mit Genauigkeit analysirt, Trommsdorff eine Beschreibung der valeriansauren Salze veröffentlicht.

Die Baldrianwurzel enthält kleine Mengen von Valeriansäure, welche durch Oxydation aus dem ätherischen Oele (*Valerol*, § 1061 b.) entstanden sind. Die Baldriansäure findet sich in der Angelicawurzel[2]), in der Wurzel von *Athamanta Oreoselinum*[3]), in den reifen Beeren und der Rinde von *Viburnum Opulus*[4]), in der *Asa foetida*[5]), im Splint von *Sambucus nigra*[6]) *etc.* Die Blätter

---

1) Chevreul (1817), Ann. de Chim. et de Phys. VII. p. 264; XXIII. p. 22; Trommsdorff und Ettling, Ann. der Chem. und Pharm. VI. p. 176.

2) Meyer und Zenner, Ann. der Chem. und Pharm. LV. p. 317.

3) Winckler, Repertor. der Pharm. XXVII. p. 169.

4) Krämer, Archiv der Pharm. XL. p. 269; L. von Maro, Ann. der Chem. u. Pharm. LV. p. 330.

5) Hlasiwetz, Ann. der Chem. und Pharm. LXXI. p. 40.

6) Krämer, Arch. der Pharm. XLIII. p. 21.

von *Digitalis purpurea* geben mit Wasser destillirt eine flüchtige Säure (*Antirhinsäure*) [1], welche ebenfalls Valeriansäure zu sein scheint.

Die Valeriansäure bildet sich häufig bei chemischen Reactionen. Das Kartoffelfuselöl (der Amylalkohol) [2]) und viele andere Amylverbindungen verwandeln sich unter dem Einflusse oxydirender Agentien wie des Kalihydrates, der Salpetersäure, der Chromsäure, des Platinschwammes in Valeriansäure [3]. Die Oelsäure und andere fette Körper geben beim Sieden mit Salpetersäure ölige Säuren, unter denen sich auch die Valeriansäure findet [4]. Der sauerstoffhaltige Antheil des Baldrianöles [5] wird durch schmelzendes Kali in Valeriansäure übergeführt.

Sie entsteht ferner bei der Destillation von Leim [6], Fibrin, Albumin, Caseïn [7] oder Kleber [8] mit einem Gemisch von Schwefelsäure und chromsaurem Kali oder Mangansuperoxyd; beim Schmelzen von Leucin oder Caseïn mit Kali [9]. Die Bildung der Valeriansäure beim Behandeln von käuflichem Indig [10] und von Lycopodium [11] mit schmelzendem Kali ist wahrscheinlich von der Gegenwart einer eiweissähnlichen Substanz abhängig.

Viele stickstoffhaltige Substanzen geben endlich bei der Fäulniss Valeriansäure. Man kann sie aus altem, faulem Käse neben der Buttersäure gewinnen, in welchem sie in Form von Ammoniaksalz enthalten ist [12]. Bei der Fabrikation des Saflor bildet sich zuweilen

---

1) Morin, Journ. de Pharm. (3) VII. p. 299.

2) Dumas und Stas, Ann. de Chim. et de Phys. LXXIII. p. 128; Ann. der Chem. und Pharm. XXXV. p. 145; Journ. für prakt. Chem. XXI. p. 278.

3) Cahours, Ann. de Chim. et de Phys. LXXV. p. 202.

4) Redtenbacher, Ann. der Chem. und Pharm. LIX. p. 41.

5) Gerhardt, Ann. de Chim. et de Phys. (3) VII. p. 275.

6) Schlieper, Ann. der Chem. und Pharm. LIX. p. 1.

7) Guckelberger, ibid. LXIV. p. 39.

8) Keller, ibid. LXXII. p. 24.

9) Liebig, ibid. LVII. p. 127.

10) Gerhardt, Journ. de Pharm. (3) IX. p. 319; Journ. für prakt. Chem. XXV. p. 510; Erdmann, ibid. XXVII. p. 250.

11) Winckler, Repertor. der Pharm. LXXVIII. p. 70.

12) Balard, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XII. p. 315; Iljenko und Laskowski, Ann. der Chem. u. Pharm. LV. p. 78.

eine nicht unbeträchtliche Menge Valeriansäure, wodurch die Ausbeute an Safflor beträchtlich abnimmt [1]).

Die Valeriansäure wird im Allgemeinen aus der Baldrianwurzel oder durch Oxydation des Kartoffelfuselöls dargestellt.

Einige Apotheker begnügen sich nach dem Vorgange von Trommsdorff damit, die Baldrianwurzel mit Wasser zu destilliren, das auf der Oberfläche des sauren destillirten Wassers schwimmende Oel abzuheben, das Wasser mit kohlensaurer Magnesia oder Natron zu sättigen, das so erhaltene valeriansaure Salz abzudampfen und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure zu destilliren. Die Ausbeute nach diesem Verfahren ist aber eine sehr geringe, da 2 Kilogr. Baldrianwurzel kaum 5 Gramme Valeriansäure geben. Es ist weit vortheilhafter, gleich anfangs die Wurzel mit Wasser, das mit Schwefelsäure angesäuert worden ist, zu destilliren, da, wie es scheint, in der Wurzel ein Theil der Valeriansäure in Verbindung enthalten ist [2]).

Noch angemessener scheint es, das in der Wurzel enthaltene Oel zuerst zu oxydiren. Ein einfaches Aussetzen des destillirten Wassers an die Luft während einiger Wochen vermehrt schon augenscheinlich die Quantität der Valeriansäure. Noch schneller erreicht man die Oxydation [3]), wenn man die gröblich gepulverte Wurzel (1 Kilogr.) mit Schwefelsäure (100 Gr.), Wasser (5 Kilogr.) und zweifach chromsaurem Kali (60 Gr.) macerirt und darauf destillirt. Man giesst das erste Viertel des destillirten Wassers, welches noch viel ätherisches Oel enthält, in die Destillirblase zurück, und setzt die Destillation fort, bis die übergehende Flüssigkeit Lakmus nicht mehr röthet. 1 Kilogr. Wurzel giebt auf diese Weise eine Quantität Valeriansäure, welche ungefähr 18 Gr. krystallisirtem valeriansauren Zinkoxyd entspricht.

Die Darstellung der Valeriansäure aus dem Kartoffelfuselöl ist weit vortheilhafter als die vorstehenden Methoden, da man das Fuselöl in beträchtlicher Menge in den Brennereien gewinnen kann. Nach Dumas und Stas [4]) erhitzt man ein Gemenge von 1 Th. Fuselöl mit

---

1) Salvétat, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXV. p. 337; Journ. für prakt. Chem. XLVI. p. 475.

2) Rabourdin, Journ. de Pharm. (3) VI. p. 310.

3) Lefort, ibid. X. p. 194.

4) Dumas und Stas, a. a. O.

10 Th. Kali-Kalk in einer Retorte in einem Bade einer leichtflüssigen Legirung zuerst bis auf 170°, dann allmälig bis auf 200°, bis nach 10 — 12 Stunden keine Wasserstoffentwickelung mehr stattfindet. Man lässt die Masse bei *verschlossener* Retorte erkalten, weil sie sonst aus der Luft begierig Sauerstoff aufnehmen und wie Zunder verbrennen würde. Sodann übergiesst man sie schnell mit Wasser und destillirt das wässrige Gemenge mit verdünnter Schwefelsäure. Man fängt die übergehende Valeriansäure in einer Vorlage auf, welche kohlensaures Natron enthält; hierauf lässt man die Lösung des valeriansauren Natrons in einem Kolben kochen, um die noch nicht in Valeriansäure übergeführten öligen Theile zu verjagen. Zuletzt destillirt man das Salz mit Phosphorsäure, und entwässert das Product durch nochmaliges Rectificiren.

Man kann auch die Valeriansäure aus dem Kartoffelfuselöl durch Oxydation mittelst eines Gemisches von concentrirter Schwefelsäure und zweifach chromsaurem Kali darstellen [1]. Nach Trautwein (in Nürnberg) übergiesst man in einer Retorte 5 Kilogr. 2fach chromsaures Kali mit 5 Litern Wasser und lässt tropfenweise ein Gemisch von 4 Kilogr. Schwefelsäure und 1 Kilogr. Fuselöl zutreten, sodann destillirt man $1^1/_2$ Kilogr. ab, übergiesst den Rückstand in der Retorte mit Wasser und destillirt von Neuem.

Nach Wittstein übergiesst man 5 Kilogr. des chromsauren Salzes mit 10 Lit. Wasser, lässt dazu ein Gemenge von 5 Kilogr. Schwefelsäure und 1 Kilogr. Fuselöl fliessen, destillirt sodann 8 Liter ab, übergiesst den Rückstand in der Retorte mit 3 Kilogr. Schwefelsäure und destillirt nochmals.

Nach Fehling übergiesst man $2^1/_4$ Kilogr. des chromsauren Salzes mit $4^1/_2$ Lit. Wasser, erhitzt die Mischung bis zum Sieden und lässt ein erkaltetes Gemenge aus 3 Kilogr. Schwefelsäure, 1 Kilogr. Fuselöl und 1 Liter Wasser hinzufliessen; man destillirt nur einmal.

Grüneberg [2]) endlich wendet folgende Gewichtsverhältnisse an: $2^3/_4$ Kilogr. chromsaures Kali, $4^1/_2$ Liter heisses Wasser, ein Gemisch von 1 Kilogr. Fuselöl mit 4 Kilogr. Schwefelsäure, verdünnt mit 2 Liter Wasser. Man destillirt nur einmal.

1) Balard, a. a. O.

2) Grüneberg, Journ. für prakt. Chem. LX. p. 170.

1 Kilogramm Kartoffelfuselöl gab nach den vorstehenden vier Methoden folgende Mengen ölige Valeriansäure:

Trautwein.	*Wittstein.*	*Fehling.*	*Grüneberg.*
500 Gr.	500 Gr.	466 Gr.	532 Gr.

Bei der Darstellung der Valeriansäure aus Fuselöl darf man nicht vergessen, dass das im Handel vorkommende Fuselöl Tetryloxydhydrat (Butylalkohol) und Trityloxydhydrat (Propylalkohol) enthalten kann, von welchen das Fuselöl durch Rectification befreit werden muss, da diese Alkohole bei der Destillation Buttersäure [1]) und Propionsäure geben würden [2]).

§ 1065. Die Valeriansäure bildet eine sehr bewegliche, farblose Flüssigkeit, die unangenehm nach Baldrian und zugleich nach faulem Käse riecht und sauer und stechend schmeckt. Auf der Zunge bewirkt sie einen weissen Fleck. Bei 16,5° ist ihr spec. Gewicht = 0,937. Sie siedet unverändert bei etwa 175°. Bei — 15° bleibt sie vollkommen klar. Sie ist leicht entzündlich und brennt mit russender Flamme. Ihre Dampfdichte = 3,68 bis 3,66 = 4 Vol. für die Formel $C_{10}H_{10}O_4$.

Wenn man die Valeriansäure aus einem in Wasser gelösten valeriansauren Salz abscheidet, so erhält man sie stets in Form eines öligen Hydrates, $C_{10}H_{10}O_4 + 2$ Aq., das sein Wasser beim Erwärmen verliert. Dieses Hydrat hat ein spec. Gewicht von 0,950 (höher als das der trocknen Säure) und siedet bei niedrigerer Temperatur als die trockne Säure.

Die Valeriansäure löst sich in 30 Th. Wasser bei 12°. Sie mischt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether. Ihre Lösung in absolutem Alkohol wird durch eine geringe Menge Wasser getrübt, sie wird aber auf Zusatz von mehr Wasser wieder hell. Die Valeriansäure löst sich auch in grosser Menge in Essigsäure von 1,07.

Sie löst den Campher und einige Harze auf. Sie löst den Schwefel, selbst in der Siedehitze, nicht. Gewöhnliche Schwefel-

---

1) Die Buttersäure lässt sich von der Valeriansäure durch fractionirte Sättigung trennen; siehe § 12.

2) Im Handel kommt unter dem Namen Baldriansäure ein sehr verschiedenartiges Gemenge vor, welches aber nur annähernd den Geruch der wirklichen Baldriansäure besitzt.

säure verkohlt sie in der Wärme unter Entwickelung von schwefliger Säure. Concentrirte Salpetersäure verwandelt sie in Nitrovaleriansäure (§ 1069).

Wenn man Valeriansäuredämpfe durch ein dunkelrothglühendes Rohr leitet, das mit Bimssteinstückchen angefüllt ist, so zersetzt sich diese Säure und man erhält ein beträchtliches Gasvolumen. Dieses Gas enthält ausser Kohlensäure, Kohlenoxyd und etwas Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe, der Reihe n $C_2 H_2$ angehörig, die zum grössten Theile[1]) aus Tritylen $C_6 H_6$, mit etwas Aethylen und vielleicht auch etwas Tetrylen $C_8 H_8$ gemischt, bestehen. Diese Zersetzungsproducte variiren übrigens je nach der Temperatur, die man bei der Zersetzung anwendet.

Wenn man Valeriansäure mit überschüssigem Baryt destillirt, so erhält man gleichfalls gasförmige Producte, unter denen sich ausser den Kohlenwasserstoffen n $C_2 H_2$, freier Wasserstoff und vielleicht auch Sumpfgas finden.

Das Chlor verwandelt die Valeriansäure in zwei gechlorte, durch Substitution entstandene Säuren. Das Brom und das Jod lösen sich darin auf, ohne die Säure anzugreifen.

Die Valeriansäure leitet den elektrischen Strom nicht gut, man kann sie aber durch die galvanische Batterie zersetzen, nachdem man sie in Wasser aufgelöst hat.

Metallderivate der Valeriansäure. Valeriansaure Salze.

§ 1066. Die neutralen valeriansauren Salze enthalten:

$$C_{10} H_9 M O_4 = C_{10} H_9 O_3, M O.$$

Sie fühlen sich fettig an, sind im trocknen Zustande ohne Geruch, im feuchten Zustande besitzen sie den Geruch der Valeriansäure. Sie schmecken zuckerähnlich, besonders die Alkalisalze der Valeriansäure. Eben so wie die buttersauren Salze haben sie die Eigenschaft, auf die Oberfläche des Wassers gebracht, sich schnell herumzudrehen.

Valeriansaures Ammoniak. Mit Ammoniak übersättigte wässrige Valeriansäure verliert beim Abdampfen Ammoniak und bin-

1) Hofmann, Ann. der Chem. und Pharm. LXXVII. p. 161.

terlässt einen sauren Syrup, der auf Zusatz von Ammoniak zu weissen, strahlig vereinigten Nadeln erstarrt. Dieses Salz ist löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser. Das trockne Salz zerfällt beim Behandeln mit wasserfreier Phosphorsäure in Wasser und in Tetrylcyanür (Valeronitril, § 204).

Valeriansaures Kali, $C_{10}H_9KO_4$ (getrocknet). Es ist ein gummiartiges, nichtkrystallisirbares, leicht zerfliessliches Salz, das sich sehr leicht in Alkohol löst. Bei 140° schmilzt es und verliert Wasser.

Wenn man durch eine neutrale und concentrirte Lösung von valeriansaurem Kali den elektrischen Strom, durch 6 Bunsen'sche Elemente erregt, leitet, und zwei Platinbleche als Elektroden dienen, so findet an beiden Polen zugleich lebhafte Gasentwickelung statt. Dieses Gas besteht aus Wasserstoff, Kohlensäure und Tetrylengas C_8H_8, ohne eine Spur von Sauerstoff, so lange als die Lösung des valeriansauren Salzes nicht zu sehr erschöpft ist. Zugleich bemerkt man, dass auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein angenehm ätherisch riechendes Oel sich abscheidet. Die zurückbleibende alkalische Lösung besteht hauptsächlich aus kohlensaurem und zweifach kohlensaurem Kali; das zweifach kohlensaure Salz scheidet sich gewöhnlich während des Abdampfens krystallinisch ab. Nach Kolbe [1]) besteht das so entstandene Oel aus zwei Verbindungen, von denen die eine sauerstoffhaltig, die andere sauerstofffrei ist. Wenn man eine weingeistige Kalilösung darauf einwirken lässt, so zersetzt sich die sauerstoffhaltige Verbindung, während der Kohlenwasserstoff, der nichts anderes als Tetryl $C_{16}H_{18}$ ist, vermittelst Wasser abgeschieden werden kann. Der sauerstoffhaltige Theil scheint valeriansaures Tetryloxyd zu sein, wenigstens nimmt Kali daraus viel Valeriansäure auf.

Bei der Destillation von valeriansaurem Kali mit arseniger Säure erhält man eine Flüssigkeit, welche Tetrylarseniür (§ 1055 a) zu sein scheint.

Valeriansaures Natron. Die zur Syrupsconsistenz abgerauchte Lösung des Salzes erstarrt beim freiwilligen Verdunsten in trockner Luft bei 32° zu einer krystallinischen, blumenkohlähn-

---

1) Kolbe, Philos. Magaz. Nov. 1847 p. 348; Ann. der Chem. und Pharm. LXIX. p. 257.

lichen und ausserordentlich zerfliesslichen Masse. Dieses Salz schmilzt bei 140° und löst sich leicht in Wasser und Alkohol.

Valeriansaurer Baryt, $C_{10}H_9BaO_4 + 2 Aq$. Wenn man Baryt mit Valeriansäure neutralisirt, so giebt die Lösung beim freiwilligen Verdunsten durchsichtige, glänzende, leicht zerreibliche, zwischen den Zähnen krachende Säulen, die sich auf dem Wasser heftig herum bewegen, bei 15° an der Luft verwittern und dabei 2—2,5 Proc. Wasser verlieren. Sie lösen sich in 2 Th. Wasser bei 15° und in 1 Th. Wasser bei 20°; sie lösen sich schwierig in absolutem Alkohol. Aus der wässrigen und verdünnten Lösung setzt sich bei Zutritt der Luft nach und nach kohlensaurer Baryt ab und die Flüssigkeit nimmt den Geruch des Roquforter Käses an.

Bis zu 250° verliert der valeriansaure Baryt nur sein Krystallwasser, aber über dieser Temperatur entwickelt sich ununterbrochen ein entzündliches Gas; zugleich erhält man wenig gefärbte Tröpfchen einer stark riechenden Flüssigkeit. Die vollständige Zersetzung erfolgt erst in der Dunkelrothglühhitze, es bildet sich dabei eine ziemlich beträchtliche Menge flüssiger Producte und in der Retorte bleibt kohlensaurer Baryt, mit etwas Kohle verunreinigt, zurück. Die Producte bestehen zum grössten Theil aus Valerylhydrür $C_{10}H_{10}O_2$, gemengt mit etwas Valeron $C_{18}H_{18}O_2$ (Chancel).

Valeriansaurer Strontian. Bei gelindem Abdampfen der wässrigen Lösung dieses Salzes erhält man in Wasser und Alkohol äusserst leicht lösliche Prismen, die in trockner Luft verwittern.

Valeriansaurer Kalk, $C_{10}H_9CaO_4$ (bei 130°). Die mit kohlensaurem Kalk gesättigte Valeriansäurelösung giebt bei vorsichtigem Abdampfen Prismen und Nadeln. Dieses Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und gewöhnlichem siedenden Alkohol, wenig löslich in absolutem Alkohol. Es erweicht sich bei 140° und schmilzt bei 150°.

Valeriansaure Magnesia. Die mit kohlensaurer Magnesia gesättigte Säure bildet eine sehr süss schmeckende Flüssigkeit, welche bei langsamem Verdunsten zu Büscheln vereinigte durchsichtige Prismen giebt. Dieses Salz erweicht sich bei 110°, verliert dann unter Schwärzung die Säure und hinterlässt nach langem Glühen reine Magnesia. Es ist ziemlich löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol.

Valeriansaure Thonerde. Dieses Salz scheidet sich in

weissen Flocken, die in Wasser und wässriger Valeriansäure unlöslich sind, ab, wenn man valeriansaures Kali mit schwefelsaurer Thonerde mischt, oder Thonerde zu einer warmen Valeriansäurelösung bringt.

Valeriansaures Zinkoxyd. Zink löst sich in Valeriansäure langsam unter Wasserstoffentwickelung auf. Wenn man mit Wasser verdünnte Valeriansäure in der Wärme mit feuchtem kohlensaurem Zinkoxyd sättigt und zum Krystallisiren abdampft, so erhält man perlmutterglänzende, der Borsäure ähnliche Blättchen, welche sich an der Luft nicht verändern und Lakmus röthen.

Dieses Salz löst sich in Wasser und Alkohol; es ist unlöslich in Aether. 1 Th. Salz erfordert zu seiner Lösung 50 Th. kaltes Wasser, 40 Th. siedendes Wasser, 17,5 Th. kalten und 16,7 Th. siedenden Alkohol.

Durch fortgesetztes Sieden wird die Lösung des valeriansauren Zinkoxydes in unlösliches basisches Salz und in lösliches saures zersetzt.

Wenn man valeriansaures Zinkoxyd längere Zeit bei 250° erwärmt, so destillirt eine ölige Flüssigkeit über, welche in dem Retortenhalse erstarrt und dem Paraffin sehr ähnlich ist. Dieses Product scheint wasserfreies, valeriansaures Zinkoxyd zu sein [1]).

Das valeriansaure Zinkoxyd findet in der Heilkunde Anwendung; das käufliche Salz ist zuweilen mit buttersaurem Zinkoxyd verfälscht.

Valeriansaures Kadmiumoxyd. Es bildet in Wasser und Alkohol lösliche, dem Zinksalz vollkommen ähnliche Blättchen.

Valeriansaures Nickeloxydul. Das kohlensaure Nickeloxydul ist in einer Lösung von Valeriansäure in der Wärme wenig löslich, mit trockner Säure zusammengebracht, bildet es aber sogleich ein grünes Oel. Dieses Oel löst sich nur wenig in siedendem Wasser, wohl aber in Alkohol zu einer blassgrünen Flüssigkeit, aus der sich beim Abdampfen ein in Wasser wenig lösliches, blassgrünes Pulver absetzt.

Valeriansaures Kobaltoxydul. Wenn man eine Lösung von kohlensaurem Kobaltoxydul in Valeriansäure abdampft, so

---

1) Larocque, Recueil des trav. de la Soc. d'émul. p. les sciences pharm. Janv. 1847 p. 61.

bedeckt sie sich mit einem rothen Häutchen und trocknet zu einer violetten durchscheinenden Masse ein. Ueberlässt man die syrupdicke Lösung der freiwilligen Verdunstung bei niederer Temperatur, so setzen sich violette, durchsichtige, an der Luft unveränderliche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen ab.

Valeriansaures Eisen. Eisen löst sich in Valeriansäure langsam unter Wasserstoffentwickelung auf. Eisenchlorid giebt mit valeriansaurem Natron einen ziegelrothen Niederschlag, der an siedendes Wasser all' seine Valeriansäure abgiebt.

Valeriansaures Manganoxydul. Kohlensaures Manganoxydul löst sich in Valeriansäure zu einer Flüssigkeit auf, aus welcher man beim Abdampfen in Wasser und Alkohol leicht lösliche, fett anzufühlende, glänzende, rhombische Tafeln erhält.

Valeriansaures Kupferoxyd, $C_{10}H_9CuO_4 + HO$. Aus der mit kohlensaurem Kupferoxyd gesättigten Valeriansäurelösung erhält man beim Abdampfen grüne, luftbeständige, in Wasser und Alkohol lösliche Säulen, die dem monoklinoëdrischen Systeme angehören[1]). Die Abweichung der Axe liegt in der Ebene der Makrodiagonale. Neigung von $P - \infty : P + \infty = 106^0\ 29'$; von

$$P - \infty : \frac{\breve{P}r}{2} = 115^0\ 28'; \text{ von } P + \infty = 64^0\ 30'$$

Beim Hinzufügen von Valeriansäure zu einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd findet anfangs keine merkliche Veränderung statt, beim Schütteln aber entstehen grünliche Oeltropfen, die zum Theil niederfallen, theils auf der Flüssigkeit schwimmen und sich nach Art der Fette an den Wänden des Gefässes festsetzen. Diese Tröpfchen sind wasserfreies valeriansaures Kupferoxyd; nach kurzer Zeit schon zerfallen sie unter Aufnahme von Wasser in ein grünblaues Krystallmehl. Durch diese Reaction unterscheidet sich die Valeriansäure von der Buttersäure, welche in einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd sogleich einen bläulich weissen Niederschlag erzeugt, der eine Trübung veranlasst[2]).

Valeriansaures Uranoxyd. Gelbes, gummiartiges, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliches Salz.

---

1) v. Alth (1854), Ann. der Chem. und Pharm. XCI. p. 177; Journ. für prakt. Chem. LXIII. p. 131.

2) Larocque und Huraut, Journ. de Pharm. (3) IX. p. 430.

Valeriansaures Wismuthoxyd. Valeriansaures Natron wird durch salpetersaures Wismuthoxyd gefällt.

Valeriansaures Bleioxyd. α) Das *neutrale Salz*, $C_{10} H_9 Pb O_4$ (krystallisirt). Wenn man eine Auflösung von Bleioxyd in Valeriansäure schnell abdampft, so erhält man valeriansaures Bleioxyd als eine zähe, terpentinähnliche Masse. Beim Abdampfen im leeren Raume, erscheint das Salz in glänzenden, in Wasser leicht löslichen Schuppen. Valeriansäure erzeugt in einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd einen weissen, ölartigen Niederschlag von valeriansaurem Bleioxyd. Die Krystalle sind schmelzbar.

β) Das *basische Salz*, $C_{10} H_9 Pb O_4$, 2 Pb O (getrocknet). Die Valeriansäure erhitzt sich mit fein gepulverter und überschüssiger Bleiglätte zusammengebracht; durch Ausziehen der erhaltenen Masse mit kaltem Wasser, Abfiltriren vom freigebliebenen Bleioxyd und Verdunsten des Filtrats im Vacuum über Schwefelsäure erhält man halbkugelförmig vereinigte, glänzende feine Nadeln, die nicht schmelzbar und in Wasser wenig löslich sind.

Valeriansaures Quecksilber. Eine concentrirte und siedende Lösung von Valeriansäure löst Quecksilberoxydul in kleiner Menge auf; die Flüssigkeit giebt beim Erkalten Nadeln.

Quecksilberoxyd löst sich in der Wärme in trockner Valeriansäure zu einem Oel auf, das beim Erkalten zu einer pflasterähnlichen Masse erstarrt. Dieses Product ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich in siedendem; beim Erkalten der Flüssigkeit bilden sich farblose Nadeln. Letztere werden auch erhalten, wenn man valeriansaures Kali mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd oder mit Quecksilberchlorid mischt.

Valeriansaures Silberoxyd, $C_{10} H_9 Ag O_4$. Beim Fällen einer Silberlösung mit valeriansaurem Alkali bildet sich ein weisser, käsiger Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch wird. Die wässrige Lösung dieses Salzes scheidet es beim Abdampfen in metallglänzenden Blättchen aus. Das Salz wird am Lichte schnell geschwärzt.

Methyl-, Aethyl-... Derivate der Valeriansäure. Valeriansaure Aether.

§ 1067. Valeriansaures Methyloxyd [1], $C_{12}H_{12}O_4 = C_{12}H_9(C_2H_3)O_4$. Man destillirt 4 Th. valeriansaures Natron mit 4 Th. Holzgeist und 3 Th. concentrirter Schwefelsäure; nachdem man cohobirt hat, schüttelt man das Destillat mit Kalkmilch, entwässert es über Chlorcalcium und rectificirt, wobei man die zwischen 114 und 115° übergehenden Portionen für sich auffängt.

Das valeriansaure Methyloxyd ist eine wasserhelle Flüssigkeit von 0,8869 spec. Gewicht bei 15° und einem an Holzgeist und an Baldrian erinnernden Geruch. Es siedet bei 116°,2.

Valeriansaures Aethyloxyd [2], Valeriansäureäther, $C_{14}H_{14}O_4 = C_{10}H_9(C_4H_5)O_4$. Man destillirt 8 Th. valeriansaures Natron mit 10 Th. Alkohol von 88 Proc. und 5 Th. concentrirter Schwefelsäure und setzt das Product zu destillirtem Wasser, um das valeriansaure Aethyloxyd als ölige Schicht abzuscheiden; man wäscht dieses Product mit kohlensaurem Natron und reinem Wasser, trocknet es über Chlorcalcium und rectificirt es, wobei man nur die bei 133° übergehenden Antheile auffängt.

Dieser Aether bildet ein wasserhelles Oel von 0,894 spec. Gewicht bei 13°; sein durchdringender Geruch erinnert an Obst und zugleich an Baldrian. Er siedet bei 133°,5; seine Dampfdichte ist dem Versuch zufolge = 4,558.

Mit Ammoniak zusammengebracht, verwandelt er sich mit der Zeit in Valeramid und in Alkohol:

$$\underbrace{C_{14}H_{14}O_4}_{\text{Valeriansaurer Aether.}} + NH_3 = \underbrace{C_{10}H_{11}NO_2}_{\text{Valeramid.}} + \underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol.}}$$

Valeriansaures Tetryloxyd, $C_{18}H_{18}O_4 = C_{10}H_9(C_8H_9)O_4$. Es scheint sich beim Zersetzen des valeriansauren Kalis durch den galvanischen Strom zu bilden [3].

---

1) H. Kopp (1845), Ann. der Chem. und Pharm. LV. p. 185; Poggend. Ann. LXXII. p. 287.

2) Otto (1838), Ann. der Chem. und. Pharm. XXV. p. 62; XXVII. p. 225; H. Kopp, ibid. LV. p. 187.

3) Kolbe, Ann. der Chem. und Pharm. LXIX. p. 257.

Valeriansaures Amyloxyd [1]), baldriansaurer Fuseläther, $C_{20}H_{20}O_4 = C_{10}H_9(C_{10}H_{11})O_4$. Wenn man eine kalt gesättigte Lösung von zweifach chromsaurem Kali mit überschüssiger Schwefelsäure mischt und in die Flüssigkeit Amyloxydhydrat giesst, so erhitzt sich die Flüssigkeit: es bildet sich Chromalaun und Valeriansäure, welche in einer wässrigen Flüssigkeit gelöst bleiben, auf deren Oberfläche ein öliges Gemenge schwimmt, welches aus Amylhydrür und aus valeriansaurem Amyloxyd besteht.

Das valeriansaure Amyloxyd lässt sich auch direct aus Amyloxydhydrat und Valeriansäure darstellen.

Es erscheint als eine Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche, ähnlich dem der in Zersetzung begriffenen Weintrestern, welche bei etwa 196° siedet. Ihre Dampfdichte = 6,17. Durch Kali wird sie in valeriansaures Kali und in Amyloxydhydrat zersetzt.

Das unreine valeriansaure Amyloxyd kommt im Handel unter dem Namen Aepfelöl (*apple-oil*) vor [2]) und findet in der Parfümerie und Conditorei Anwendung. Nach Fehling [3]) stellt man das Aepfelöl dar, indem man 1 Th. reines Fuselöl mit 1 Th. englischer Schwefelsäure mischt und das erkaltete Gemisch zu $1^1/_4$ Th. aus Fuselöl dargestellter Valeriansäure setzt, die Mischung einige Minuten lang im Wasserbade erwärmt und dann mit etwas Wasser mischt, wobei der Aether sich abscheidet, den man mit Wasser und kohlensaurem Natron wäscht. 1 Th. des Aethers wird in 6—8 Th. Alkohol gelöst.

Gechlorte Derivate der Valeriansäure.

§ 1068. Trichlorvaleriansäure, Chlorvalerisinsäure [4]), $C_{10}H_7Cl_3O_4$. Diese Säure bildet sich, wenn man trocknes Chlorgas in getrocknete Valeriansäure leitet, die von dem directen Lichte geschützt ist; es ist anzurathen, die Säure im Beginn der Reaction abzukühlen, da die Reaction so heftig werden könnte, dass alle Flüssig-

1) Balard (1844), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XII, p. 345.

2) A. W. Hofmann, Amtl. Bericht der Lond. Industrieausstell. III. p. 521; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXI. p. 87; Journ. für prakt. Chem. LV. p. 109; Liebig und Kopp's Jahresber. 1851 p. 722.

3) Fehling, Journ. für prakt. Chem. LVII. p. 188.

4) Dumas und Stas (1840), Ann. de Chim. et de Phys. LXXIII. p. 136.

keit aus dem Gefäss geschleudert wird. Nachdem die Reaction in der Kälte beendigt, ersetzt man das kalte Wasser durch ein Bad, dessen Temperatur ungefähr 50—60° beträgt. Diese Temperaturerhöhung ist nothwendig, da die Säure bei dieser Reaction viel von ihrer Dünnflüssigkeit einbüsst, so dass das Chlor kaum durchdringen kann. In diesem Zustande erscheint die Säure als ein nicht sehr flüssiges Oel, das durch überschüssiges Chlor gelb gefärbt ist. Man reinigt es, indem man einen Strom trocknes Kohlensäuregas durch das Oel leitet, welches vermittelst eines Oelbades auf 60—80° erhalten wird.

Im reinen Zustande bildet die Chlorvalerisinsäure ein wenig flüssiges, durchsichtiges Oel, ist schwerer als Wasser, ohne Geruch und von scharfem und brennendem Geschmack. Auf der Zunge bewirkt es einen weissen Fleck. Bei — 18° nimmt seine Dünnflüssigkeit noch mehr ab, ohne jedoch zu erstarren; bei + 30° dagegen ist es sehr dünnflüssig. Mit Wasser zusammengebracht, verbindet es sich sogleich damit und bildet eine sehr bewegliche, wenig riechende Flüssigkeit, die schwerer ist als Wasser. Es zersetzt sich bei 110 oder 120° unter Entwickelung von viel Salzsäure.

Es ist in der Kälte in den Alkalien löslich; durch Säuren wird es aus diesen Lösungen unverändert gefällt.

Seine Lösung fällt salpetersaures Silberoxyd; aber der Niederschlag ist löslich in Salpetersäure.

Quadrichlorvaleriansäure, Chlorvalerosinsäure [1]), $C_{10}H_6Cl_4O_4$. Man erhält diese Säure, indem man Chlorgas durch trockne, dem Sonnenlichte ausgesetzte Valeriansäure leitet. Nachdem die Reaction in der Kälte beendigt ist, umgiebt man das Gefäss mit einem bis auf 60° ungefähr erwärmten Wasserbad und fährt fort, Chlorgas hindurchzuleiten, bis die Reaction vollendet ist. Man entfärbt hierauf das Product, indem man einen Kohlensäurestrom hindurchleitet.

Die Chlorvalerosinsäure ist ein halbflüssiger, geruchloser Körper, schwerer als Wasser und wird bei — 18° noch nicht fest. Ueber 150° erhitzt, zersetzt er sich. Aus den kohlensauren Salzen treibt er die Kohlensäure aus.

Mit Wasser zusammengebracht, absorbirt er eine gewisse Menge

---

1) Dumas und Stas, a. a. O.

davon und wird flüssig; die Verbindung enthält $C_{10}H_6Cl_4O_4 + 2\,Aq.$; Wasser löst eine beträchtliche Menge dieser Säure auf; die frisch bereitete Lösung fällt saures salpetersaures Silberoxyd nicht.

Ueberschüssiges Kali und Natron zersetzt die Quadrichlorvaleriansäure schnell unter Bildung von Chlorkalium und einer bräunlichen Substanz. Ammoniak bewirkt, selbst in der Wärme, nicht dasselbe.

Ihre *Alkalisalze* sind leicht löslich in Wasser und besitzen einen scharfen und entschieden bitteren Geschmack. Die anderen Salze dieser Säure sind in Wasser unlöslich oder schwer löslich.

Das *Silbersalz*, $C_{10}H_5AgCl_4O_4$, durch Fällen des Ammoniaksalzes mit neutralem salpetersauren Silberoxyd dargestellt, ist weiss, krystallinisch, in Wasser ein wenig löslich, leicht löslich in Salpetersäure. Dem Licht ausgesetzt, scheidet die Lösung dieses Salzes in Wasser oder in Salpetersäure, sogleich schwarzes Chlorsilber ab. Im Dunkeln wird selbst das trockne Salz nach und nach zerstört und in vollkommen weisses Chlorsilber und in einen Papier befleckenden Körper übergeführt. Letzteres Product verdiente eine gründlichere Untersuchung.

Nitroderivate der Valeriansäure.

§ 1069. Nitrovaleriansäure, $C_{10}H_9(NO_4)O_4$. Dessaignes [1]) erhitzte fast bei Siedehitze achtzehn Tage ununterbrochen ein Gemenge des ersten Hydrates der Salpetersäure mit Valeriansäure, die das eine Mal aus Baldrian, das andere Mal aus Amylalkohol dargestellt worden war. Er fügte von Zeit zu Zeit Salpetersäure hinzu, um beständig dasselbe Volumen des Gemenges zu behalten. Die Producte dieser Reaction waren verschieden in den auf einander folgenden Operationen. Mit Ausnahme der zum grossen Theil unverändert gebliebenen Valeriansäure, bildet sich hauptsächlich Nitrovaleriansäure.

Diese Säure bildet sich aus beiden auf verschiedene Weise dargestellten Valeriansäuren. Die Säure aus dem Baldrian dargestellt,

---

1) Dessaignes (1851), Compt. rend. XXXIII. p. 164; Ann. der Chem. und Pharm. LXXIX. p. 374; Journ. für prakt. Chem. LIV. p. 60; Pharm. Centralbl. 1851 p. 841; Liebig und Kopp's Jahresber. 1851 p. 439; Wagner (1852), Journ. für prakt. Chem. LVII. p. 438.

giebt gleichzeitig eine andere zerfliessliche Säure und einen neutralen krystallinischen, stickstoffhaltigen Körper, der einen schwach campherartigen Geruch besitzt. Bei Anwendung der aus Amylalkohol bereiteten Säure erzeugt sich auch ein Oel, welches neutral und stickstoffhaltig ist und Camphergeruch besitzt.

Wird das Gemisch destillirt, so enthält die erste Hälfte des Destillates ein farbloses, saures Oel, welches durch Waschen mit Wasser sich vermindert und sich in einen neutralen Körper umwandelt, der je nach dem Ursprung der angewandten Säure fest oder flüssig ist. Setzt man die Destillation fort, so erfüllt sich die Retorte von Neuem mit reichlichen rothen Dämpfen; die Operation wird alsdann unterbrochen und der Rückstand in der Retorte in einer Schale vorsichtig bis zur Syrupsconsistenz abgedampft. Es bilden sich nach und nach kleine Krystalle, welche durch Pressen zwischen Fliesspapier von ihrer Mutterlauge befreit und durch ein- oder zweimalige Krystallisation leicht rein erhalten werden.

Dieses Product ist eine Säure. Sie krystallisirt in prächtig rhomboëdrischen Tafeln, welche oft ähnlich den Ziegeln eines Daches über einander liegen. Sie sublimirt schon bei 100°, ihr Siedepunkt ist aber weit höher. Sie löst sich sehr leicht in heissem, viel weniger in kaltem Wasser, auf dessen Oberfläche die Krystalle zuweilen eine drehende Bewegung annehmen.

Im Vacuum getrocknet, gab sie bei der Analyse folgende Resultate:

	Dessaignes.	*Theorie.*
Kohlenstoff	40,93	40,81
Wasserstoff	6,18	6,12
Stickstoff	10,12	9,52
Sauerstoff	42,77	43,55
	100,00	100,00.

Das *Barytsalz* dieser Säure ist löslich.

Das *Kalksalz* krystallisirt in Nadeln, die sich in Wasser leicht auflösen und dabei drehen.

Das *Eisensalz* (Ferricumsalz) ist ein Niederschlag, der dem bernsteinsauren Eisenoxyd gleicht.

Das *Bleisalz* ist leicht löslich und krystallisirt in feinen Prismen.

Das *Silbersalz*, $C_{10}H_8Ag(NO_4)O_4$ ist ein leichter Niederschlag,

der sich in siedendem Wasser löst und aus der Lösung in feinen, glänzenden Prismen sich ausscheidet. Das bei 100° getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Resultate:

	Dessaignes.	*Theorie.*
Kohlenstoff	23,61	23,62
Wasserstoff	3,63	3,15
Silber	42,27	42,52

Beim Sieden von Capron (§ 1113) mit concentrirter Salpetersäure erhielten Brazier und Gossleth [1]) in geringer Menge eine ölige Säure, deren Silbersalz 42,24 Proc. Silber, also fast dieselbe Menge enthielt, wie das nitrovaleriansaure Silberoxyd.

Valerylchlorür.

Zusammensetzung: $C_{10}H_9O_2$, Cl.

§ 1070. Dieser Körper ist noch nicht isolirt dargestellt worden; man wird ihn wahrscheinlich beim Behandeln von valeriansaurem Alkali mit überschüssigem Phosphoroxychlorür erhalten.

Valeramid.

Zusammensetzung: $C_{10}H_{11}NO_2 = NH_2(C_{10}H_9O_2)$.

§ 1071. Man erhält das Valeramid [2]), indem man valeriansaures Aethyloxyd mit Ammoniakflüssigkeit in einem verschlossenen Gefässe längere Zeit stehen lässt und nach beendigter Reaction die Flüssigkeit durch Abdampfen concentrirt.

Das Valeramid krystallisirt in schönen, glänzenden, neutralen, über 100° schmelzenden, sublimirbaren und in Wasser leicht löslichen Schuppen.

Aetzkali entwickelt daraus nur beim Sieden Ammoniak.

Mit wasserfreier Phosphorsäure erhitzt, zerfällt es in Wasser und in Tetrylcyanür (Valeronitril):

---

1) Brazier und Gossleth, Ann. der Chem. und Pharm. LXXV. p. 262.

2) Dumas, Malaguti und Leblanc (1847), Compt. rend. XXV. p. 475 und 658; Pharm. Centralbl. 1848 p. 121; Dessaignes und Chautard, Journ. de Pharm. (3) XIII. p. 244; Journ. für prakt. Chem. XLV. p. 48; Ann. der Chem. und Pharm. LXVIII. p. 333; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 586.

$$\underbrace{C_{10}H_{11}NO_2}_{\text{Valeramid.}} = 2\,HO + \underbrace{C_{10}H_9N}_{\text{Valeronitril.}}.$$

Dieselbe Umwandelung erleidet es, wenn man seine Dämpfe über glühenden Kalk leitet.

Mit Kalium erhitzt, bildet es Cyankalium, Wasserstoffgas und Kohlenwasserstoffgas.

§ 1072. Phenyl-Valeramid [1]), Valeranilid, $C_{22}H_{15}NO_2 = C_{10}H_{10}(C_{12}H_5)NO_2$. Wenn man wasserfreie Valeriansäure mit Anilin zusammenbringt, so erhitzt sich das Gemisch beträchtlich und erstarrt nach einiger Zeit zu einer Krystallmasse von Valeranilid. Diese Krystalle sind wenig löslich in siedendem Wasser, in welchem sie zu Oeltropfen schmelzen; man reinigt sie durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol.

Im reinen Zustande stellen sie feine Nadeln, zuweilen längliche, stark glänzende Schuppen dar, die zuweilen eine grosse Dimension erreichen. Beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung dieser Substanz in einem Gemisch von schwachem Alkohol und Aether, erhält man längliche Prismen. Zuweilen ereignet es sich, wenn das Valeranilid sich aus seiner Lösung in verdünntem und siedendem Alkohol abscheidet, dass es in Oeltröpfchen erscheint, die sich stundenlang erhalten, selbst oft nach dem vollständigen Erkalten der Flüssigkeit; man braucht aber blos das Gefäss gelinde zu schütteln, damit die ganze Masse sich fast augenblicklich in einen aus feinen Nadeln bestehenden Brei verwandele.

Das Valeranilid schmilzt bei etwa 115° und destillirt über 220° zum grössten Theil unverändert über. In Alkohol und Aether löst es sich leicht auf; von siedender und concentrirter Kalilösung wird es nur schwierig angegriffen; schmelzendes Kali entwickelt daraus etwas Anilin.

III. *Die Adipinsäuregruppe.*

§ 1073. Diese Gruppe scheint mit der Oxalsäuregruppe, Bernsteinsäuregruppe und Pyroweinsäuregruppe homolog zu sein. Sie umfasst bis jetzt nur die Adipinsäure nebst einigen Derivaten.

---

1) Chiozza (1852), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXIX. p. 201; Ann. der Chemie und Pharm. LXXXIV. p. 109; Journ. für prakt. Chem. LVIII. p. 25; LXI. p. 307; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 453.

Adipinsäure.

Zusammensetzung: $C_{12} H_{10} O_8$.

§ 1074. Diese Säure [1]) bildet sich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Talg, Walrath, Wachs, Oelsäure und ohne Zweifel auch noch auf viele andere Fette.

Zu ihrer Darstellung lässt man in einer geräumigen Retorte gewöhnlichen Talg mit käuflicher Salpetersäure sieden, die man von Zeit zu Zeit erneuert und das Destillat cohobirt. Man fährt so fort, bis die Fettsubstanz aufgelöst ist und sich in der erkalteten Flüssigkeit Krystalle zeigen. Hierauf concentrirt man im Wasserbade. Die concentrirte Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einer Krystallmasse, die man auf einen Trichter bringt und zuerst mit concentrirter Salpetersäure, dann mit verdünnter, und endlich mit kaltem Wasser wäscht. Man krystallisirt endlich das Product, um es vollständig zu reinigen, aus siedendem Wasser um.

Die Adipinsäure krystallisirt in warzenförmigen Gruppirungen feiner, strahlig zusammengefügter Prismen. Sie ist leicht löslich in siedendem Wasser; Alkohol und Aether lösen sie in der Wärme gleichfalls ziemlich leicht auf. Sie schmilzt bei 130° (Laurent; bei 145° Bromeis), destillirt unverändert über und sublimirt in Gestalt federbartähnlicher Krystalle.

Beim Schmelzen mit Kali entwickelt sie Wasserstoffgas, ohne sich zu färben und bildet ein Salz, aus dem Schwefelsäure eine flüchtige, nach Schweiss riechende Säure abscheidet (Gerhardt).

Die Analyse der Adipinsäure ergab folgende Zahlen:

	Laurent.	*Malaguti.*	*Bromeis* [2]).	*Theorie.*
Kohlenstoff	49,94	48,64	50,25	50,25
Wasserstoff	6,92	7,06	7,06	7,06
Sauerstoff	43,14	44,30	42,69	42,69
	100,00	100,00	100,00	100,00.

1) Laurent (1837), Ann. de Chim. et de Phys. LXVI. p. 166; Bromeis, Ann. der Chem. und Pharm. XXXV. p. 105; Smith, ibid. XLII. p. 252; Gerhardt, Revue scient. XIII. p. 362; Malaguti, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XVI. p. 84.

2) Bromeis giebt der Adipinsäure die Formel $C_{14} H_{11} O_9$, die nicht wohl angenommen werden kann.

Metallderivate der Adipinsäure. Adipinsaure Salze.

§ 1075. Die adipinsauren Salze sind wenig bekannt.

Das *Ammoniaksalz* krystallisirt in Nadeln; ist es neutral, so erzeugt es in folgenden Salzen keine Niederschläge: in Chlorbaryum, Chlorstrontium, Chlorcalcium, schwefelsaurer Magnesia, schwefelsaurem Manganoxydul, Nickeloxydul und Kadmiumoxyd, salpetersaurem Kupferoxyd und Bleioxyd. Mit Eisenchlorid giebt es einen blassziegelrothen Niederschlag.

Das getrocknete *Barytsalz* enthält 54,3 Proc. Baryt (Laurent; 51,5 Proc. Bromeis).

Das *Strontiansalz* fällt in mikroskopischen Nadeln nieder, wenn man Alkohol zu einem Gemenge von Chlorstrontium und adipinsaurem Ammoniak setzt. Das Salz verliert beim Austrocknen im leeren Raum bei 130° 9,2 Proc. (fast 3 At.) Wasser.

Das *Kalksalz*, $C_{12}H_8Ca_2O_8 + 2$ Aq. wird wie das Strontiansalz dargestellt und verliert 8,4 Proc. Wasser beim Austrocknen im Vacuum bei 100°.

Das *Bleisalz* enthält 60,5 Proc. Bleioxyd.

Das *Silbersalz*, $C_{12}H_8Ag_2O_8$ ist ein weisser Niederschlag.

Aethylderivat der Adipinsäure. Adipinsäureäther.

§ 1076. Adipinsaures Aethyloxyd [1]), $C_{20}H_{18}O_8 = C_{12}H_8(C_4H_5)_2O_8$. Man erhält diese Verbindung, indem man salzsaures Gas durch eine alkoholische Lösung von Adipinsäure leitet. Sie erscheint als wenig gelblich gefärbte ölige Flüssigkeit von entschiedenem Reinettengeruch und bitterem und gleichzeitig ätzendem Geschmack. Das spec. Gewicht dieses Aethers ist 1,001 bei 20°,5; er beginnt bei + 230° zu sieden, wobei er sich verändert. Durch die Alkalien wird er unter Freiwerden von Alkohol zersetzt. Chlor greift ihn leicht an unter Entwickelung von Salzsäure, durch fortgesetzte Einwirkung des Chlors verdickt er sich aber und nimmt die Consistenz des Terpentins an.

---

1) Malaguti (1846), Ann. de Chim. et de Phys. XVI. p. 85; Pharm. Centralblatt 1846 p. 159.

Die Capronsäurereihe.

§ 1077. Diese Reihe, deren Stamm die Capronsäure ist, umfasst folgende drei Gruppen:

I. die *Amylgruppe*,
II. die *Capronsäuregruppe*,
III. die *Pimelinsäuregruppe*.

Diesen Gruppen entsprechen Homologe in den höheren und niederen Gruppen. In den letzteren ist der Amylgruppe homolog:

die Methylgruppe (§ 318);
die Aethylgruppe (§ 738);
die Tritylgruppe (§ 1023);
die Tetrylgruppe (§ 1047).

Der Capronsäuregruppe ist homolog:

die Ameisensäuregruppe (§ 126);
die Essigsäuregruppe (§ 424);
die Propionsäuregruppe (§ 899);
die Buttersäuregruppe (§ 1027);
die Valeriansäuregruppe (§ 1056).

Der Pimelinsäuregruppe ist homolog:

die Oxalsäuregruppe (§ 137);
die Bernsteinsäuregruppe (§ 922);
die Pyroweinsäuregruppe (§ 1045 a);
die Adipinsäuregruppe (§ 1073).

I. *Die Amylgruppe.*

§ 1078. Die Amylverbindungen sind mit den Methyl-, Aethyl- etc. Verbindungen homolog und enthalten das Radikal *Amyl*

$C_{10}H_{11}$, welches den Wasserstoff in den Typen Metall, Oxyd, Chlorür u. s. w. ersetzt.

Tabelle der Amylverbindungen.

($C_{10}H_{11}$ = Ay.)

Amylen	$C_{10}H_{10}$	
Amyl	$C_{20}H_{22}$	$= \left.\begin{matrix}Ay\\Ay\end{matrix}\right\}$,
Amylhydrür	$C_{10}H_{12}$	$= \left.\begin{matrix}Ay\\H\end{matrix}\right\}$,
Amyloxydhydrat	$C_{10}H_{12}O_2$	$= \left.\begin{matrix}Ay\,O\\H\,O\end{matrix}\right\}$,
Amyloxyd	$C_{20}H_{22}O_2$	$= \left.\begin{matrix}Ay\,O\\Ay\,O\end{matrix}\right\}$,
Amylsulfhydrat	$C_{10}H_{12}S_2$	$= \left.\begin{matrix}Ay\,S\\H\,S\end{matrix}\right\}$,
Amylsulfuret	$C_{20}H_{22}S_2$	$= \left.\begin{matrix}Ay\,S\\Ay\,S\end{matrix}\right\}$,
Amyl-Bisulfuret	$C_{20}H_{22}S_4$	$= \left.\begin{matrix}Ay\,S_2\\Ay\,S_2\end{matrix}\right\}$,
Amyl-Schweflige Säure	$C_{10}H_{12}S_2O_6$	$= \left.\begin{matrix}Ay\,O\\H\,O\end{matrix}\right\} S_2O_4$,
Amyl-Schwefelsäure	$C_{10}H_{12}S_2O_8$	$= \left.\begin{matrix}Ay\,O\\H\,O\end{matrix}\right\} S_2O_6$,
Amylchlorür	$C_{10}H_{11}Cl$	$= \left.\begin{matrix}Ay\\Cl\end{matrix}\right\}$,
Amylbromür	$C_{10}H_{11}Br$	$= \left.\begin{matrix}Ay\\Br\end{matrix}\right\}$,
Amyljodür	$C_{10}H_{11}J$	$= \left.\begin{matrix}Ay\\J\end{matrix}\right\}$,
Amyl-Ammoniake. a. Amylamin	$C_{10}H_{13}N$	$= N\left\{\begin{matrix}Ay\\H\\H\end{matrix}\right.$,
b. Diamylamin	$C_{20}H_{23}N$	$= N\left\{\begin{matrix}Ay\\Ay\\H\end{matrix}\right.$,
c. Triamylamin	$C_{30}H_{33}N$	$= N\left\{\begin{matrix}Ay\\Ay\\Ay\end{matrix}\right.$,
d. Tetramyl-Ammonium-oxydhydrat	$C_{40}H_{45}NO_2$	$= \left.\begin{matrix}N\,Ay_4\,O\\H\,O\end{matrix}\right\}$,

Salpetrigsaures Amyloxyd $C_{10}H_{11}NO_4 = \left.\begin{matrix}Ay\\NO_4\end{matrix}\right\}$,

Salpetersaures Amyloxyd $C_{10}H_{11}NO_6 = \left.\begin{matrix}AyO\\NO_4O\end{matrix}\right\}$,

Borsaures Amyloxyd $C_{30}H_{33}BO_6 = \left.\begin{matrix}AyO\\AyO\\AyO\end{matrix}\right\}BO_3$,

Kieselsaures Amyloxyd $C_{40}H_{44}Si_4O_8 = \left.\begin{matrix}2\,AyO\\2\,AyO\end{matrix}\right\}4\,SiO$,

Amyl-Phosphorige Säure $C_{10}H_{13}PO_6 = \left.\begin{matrix}AyO\\HO\\HO\end{matrix}\right\}PO_3$,

Phosphorigsaures Amyloxyd $C_{20}H_{23}PO_6 = \left.\begin{matrix}AyO\\AyO\\HO\end{matrix}\right\}PO_3$.

Zinn-Amyl, Quecksilber-Amyl etc. etc.

Die Amylverbindungen besitzen zu den Capronsäureverbindungen (§ 1121) und Valeriansäureverbindungen (§ 1056) dieselben Beziehungen, wie sie schon § 318 (Bd. I., S. 624), als zwischen den Methylverbindungen und den Essigsäure- und Ameisensäureverbindungen existirend, angegeben worden sind. Unter dem Einflusse oxydirender Agentien verwandeln sich die Amylverbindungen in der That in Valeriansäure. Das capronsaure Kali zersetzt sich durch den elektrischen Strom unter Bildung von Amyl. Das Amylcyanür verwandelt sich durch siedendes Kali unter Ammoniakentwickelung in capronsaures Kali.

Amylen.

Syn.: Valeren, Paramylen.

Zusammensetzung: $C_{10}H_{10}$.

§ 1079. Dieser mit dem ölbildenden Gas homologe Kohlenwasserstoff [1]) lässt sich auf verschiedene Weise erhalten.

Die erste Methode besteht darin, Amyloxydhydrat durch Schwefelsäure zu ersetzen. Man erhitzt ein Gemenge nach gleichen Volumen Kartoffelfuselöl und Schwefelsäure, die mit einem gleichen Raumtheil Wasser verdünnt ist, bis auf 140°, wäscht das Destillat

1) Balard (1844), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XII. p. 320; Frankland, Ann. der Chem. und Pharm. LXXIV. p. 14.

mit Kali und destillirt von Neuem bei niedriger Temperatur. Unter den Producten, aus denen der Rückstand besteht, findet man sodann noch unzersetztes Fuselöl, bis bei 300° siedende Kohlenwasserstoffe und wahrscheinlich auch Amyloxyd.

Man erhält das Amylen ferner, indem man Kartoffelfuselöl und Chlorzinklösung in der Wärme mischt und das Gemenge destillirt.

Ein drittes Verfahren besteht darin, Amylchlorür durch schmelzendes Kalihydrat zu zersetzen.

Das Amylen bildet sich endlich mit Amylhydrür gemengt, wenn man in einem verschlossenen Rohr Amyljodür der Einwirkung von Zinkamalgam aussetzt.

Das Amylen [1]) ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, die nach faulendem Kohl riecht und bei 39° (Balard; bei 35° Frankland) siedet; ihre Dampfdichte = 2,68 (Balard; 2,386 Frankland). Sie brennt mit weisser Flamme.

Ihre Dämpfe werden schnell und vollständig von wasserfreier Schwefelsäure und von Antimonsuperchlorid absorbirt.

R. F. Marchand [2]) beschrieb unter dem Namen *Aetheron* ein sehr flüchtiges Product, welches das schwere Weinöl bei der trocknen Destillation der äthyl-schwefelsauren Salze begleitet und auch Amylen zu sein scheint. In einem bis auf — 10° abgekühlten Ballon aufgefangen, erscheint das Product als eine wasserhelle, dem Sauerkraut ähnlich riechende Flüssigkeit, welche ungefähr bei 30° kocht, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar ist und durch Kalium zersetzt wird. 5 Kilogr. äthyl-schwefelsauren Kalks gaben nicht genug, um die Zusammensetzung bestimmen zu können.

Der von Couërbe aus dem Oel, von comprimirtem Harzgas herrührend, dargestellte *Tétracarbure quadrihydrique* ist wahrscheinlich auch Amylen [3]).

---

1) Der Name *Amylen* ist auch von Balard einem bei 160° siedenden Kohlenwasserstoff gegeben worden, der bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Amyloxydhydrat entsteht.

2) Marchand, Journ. für prakt. Chem. XV. p. 1; Handwörterbuch der Chemie und Physik, Bd. I. p. 80.

3) Couërbe, Ann. de Chim. et de Phys. LXIX. p. 184.

Gebromte Derivate des Amylens.

§ 1080. Wenn man auf Amylen Brom einwirken lässt, so bilden sich nach Cabours [1]) folgende Producte:

Amylenbromür	$C_{10} H_{10}, Br,$
Gebromtes Amylen	$C_{10} H_9 Br,$
Gebromtes Amylenbromür	$C_{10} H_9 Br, Br_2,$
Zweifach gebromtes Amylenbromür	$C_{10} H_8 Br_2.$

Das *gebromte Amylen* bildet sich bei der Einwirkung weingeistiger Kalilösung auf Amylenbromür; es erscheint als ein schweres, sehr bewegliches und sehr flüchtiges Oel.

Wenn man ein Gemenge von Amylenbromür und weingeistiger Ammoniaklösung mehrere Tage lang in einer zugeschmolzenen Röhre bei 100° erhitzt, so sieht man nach und nach bromwasserstoffsaures Ammoniak sich abscheiden. Wenn man zu dem Product der Reaction Wasser setzt, so schlägt sich gebromtes Amylen nieder; die wässrige Flüssigkeit hinterlässt nach dem Sättigen mit Salzsäure und Abdampfen einen Rückstand, der an starken Alkohol nur eine sehr kleine Menge einer krystallisirten Substanz abgiebt, aus welcher sich beim Befeuchten mit Wasser und Behandeln mit Kalihydrat eine ölige, nach Ammoniak riechende Substanz abscheidet.

Das gebromte Amylen wirkt auf eine weingeistige Ammoniaklösung, selbst nach 14 Tagen und einer Temperatur von 100° nicht ein.

Amyl.

Zusammensetzung: $C_{20} H_{22} = C_{10} H_{11}, C_{10} H_{11}.$

§ 1081. Das Amyl [2]) bildet sich durch Zersetzen des Amyljodürs vermittelst Zink unter einem gewissen Druck. Es entsteht auch bei der Elektrolyse der Capronsäure.

---

1) Cahours, Compt. rend. XXXI. p. 294; Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXVIII. p. 90; Journ. für prakt. Chem. LI. p. 261; Pharm. Centralbl. 1850 p. 661; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1851 p. 497.

2) Frankland (150), Chem. Soc. Quart. Journal III. p. 30; Ann. d. Chem. und Pharm. LXXIV. p. 41; Pharm. Centralblatt 1850 p. 517, 529; Liebig und Kopp's Jahresber. 1850 p. 478; Brazier und Gossleth, Ann. der Chem. und Pharm. LXXV. p. 249.

Um das Amyljodür zu zersetzen, setzt es Frankland in einer zugeschmolzenen Röhre der Einwirkung von Zinkamalgam aus. Diese Operation erfordert starke Glasröhren von etwa 20 Millim. Durchmesser und 400 Millim. Länge; das eine Ende der Röhre wird zugeschmolzen, das andere in eine etwa 90 Millim. lange und 10 Millim. weite Verlängerung ausgezogen. Diese Röhren werden mit einer etwa 45 Millim. hohen Schicht von teigartigem Zinkamalgam versehen, worüber man noch eine 60 Millim. hohe Schicht von granulirtem Zink legt, welche sich nach und nach in dem Quecksilber auflöst. Hierauf werden 20—30 Gr. Amyljodür dazugegossen und die Röhre in eine feine Spitze ausgezogen, welche, nachdem die Luft durch Sieden ausgetrieben ist, zugeschmolzen wird. Die Röhre wird etwa 90 Millim. tief in ein Oelbad eingetaucht und hierin auf 160—180° erhitzt.

Man lässt nun erkalten, bricht das ausgezogene Ende ab, schiebt 1—2 Gr. Kalium in das Rohr, schmilzt wieder zu und erhitzt von Neuem noch eine Stunde lang. Nachdem auf diese Weise die Zersetzung beendigt ist, destillirt man aus dem aufgebrochenen Rohre etwa $^2/_3$ des flüssigen Inhaltes bei 80° im Wasserbade ab. Das letzte Drittel destillirt man durch Erhitzen mit der Lampe ab, es wird für sich aufgefangen. Das Amyl ist in den bei 155° übergegangenen Antheilen enthalten. Die zuerst übergehenden flüchtigsten Portionen enthalten Amylhydrür und Amylen.

Brazier und Gossleth erhielten das Amyl ferner bei der Zersetzung einer concentrirten Lösung von capronsaurem Kali durch sechs Bunsen'sche Kohle-Zinkelemente in dem von Kolbe (§ 322) angewendeten Apparate. Die Flüssigkeit trübt sich bald und es scheiden sich aus deren Oberfläche ölige Tropfen ab, welche mittelst einer Pipette abgehoben und mit einer weingeistigen Kalilösung destillirt werden; man wäscht das Product zur Abscheidung des Alkohols mit Wasser, trocknet und rectificirt es. Das Kali enthält capronsaures Kali (?).

Das Amyl ist eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit von durchdringendem, eigenthümlichem Geruche und brennendem Geschmacke. Sein spec. Gewicht ist bei 11° 0,7704. Bei — 30° verdickt es sich, ohne aber zu erstarren. Es siedet bei 155° und 728 Millim. Druck. Seine Dampfdichte = 4,8989.

Bei gewöhnlicher Temperatur lässt es sich nicht entzünden, aber erhitzt, verbrennt sein Dampf mit weisser, russender Flamme.

Es ist unlöslich in Wasser, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar.

Rauchende Schwefelsäure greift es nicht an. Durch rauchende Salpetersäure wird es in der Siedehitze nur langsam oxydirt, eben so verhält es sich gegen ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure; während dieser Oxydation nimmt die Flüssigkeit den Geruch nach Valeriansäure an.

A m y l h y d r ü r.

Syn.: Amylwasserstoff.

Zusammensetzung: $C_{10}H_{12} = C_{10}H_{11}, H$.

§ 1082. Das Amylhydrür[1]) bildet sich bei der Einwirkung von Amyljodür auf Zink bei Gegenwart von Wasser:

$$2\underbrace{C_{10}H_{11}J}_{\text{Amyljodür.}} + 2\,Zn_2 + 2\,HO = 2\underbrace{C_{10}H_{12}}_{\text{Amylhydrür.}} + 2\underbrace{(ZnJ,\ ZnO)}_{\text{Zinkoxyjodür.}}.$$

Man erhält es auch neben Amylen als Zersetzungsproduct des Amyls bei der Einwirkung von Zink auf trocknes Amyljodür:

$$\underbrace{C_{20}H_{22}}_{\text{Amyl.}} = \underbrace{C_{10}H_{12}}_{\text{Amylwasserstoff.}} + \underbrace{C_{10}H_{10}}_{\text{Amylen.}}.$$

Zur Darstellung des Amylwasserstoffes setzt man ein Gemenge nach gleichen Volumen von Amyljodür und Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre bei etwa 142° der Einwirkung des Zinkes aus; das Zink braucht nicht amalgamirt zu sein und die Reaction geht schnell vor sich. Man lässt erkalten, bringt an die abgebrochene Spitze der Röhre eine Vorlage an und destillirt im Wasserbade bei 60°. Man lässt das Product 24 Stunden lang über festes Kali stehen und rectificirt im Wasserbade bei 35°.

Das Amylhydrür findet sich auch in der flüchtigsten und bei 80° aufgefangenen, von der Zersetzung des trocknen Amyljodürs mit Zinkamalgam herrührenden Flüssigkeit; es ist mit Amylen gemischt. Die Mischung beider Flüssigkeiten wird auf — 10° abgekühlt und mit

---

1) Frankland (1850), Ann. der Chem. und Pharm. LXXIV. p. 47.

einer gesättigten Lösung von wasserfreier Schwefelsäure in Nordhäuser Schwefelsäure im Ueberschuss zusammengebracht. Man lässt mehrere Stunden stehen, schüttelt von Zeit zu Zeit und destillirt im Wasserbade bei gelinder Wärme. Durch einige Stücke Kali befreit man das Product von einer geringen Beimengung von schwefliger Säure.

Das Amylhydrür ist eine durchsichtige, farblose, äusserst bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruche, der dem des Chloroforms ähnlich ist. Sein spec. Gewicht = 0,6385 bei 14°; es ist daher die leichteste aller bekannten Flüssigkeiten. Bei — 24° ist es noch flüssig; es siedet bei + 30°. Seine Dampfdichte = 2,4998.

Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich und aus der Lösung in ersterem durch Wasser wieder fällbar.

Sein Dampf ist leicht entzündlich und verbrennt mit weisser, leuchtender Flamme.

Durch rauchende Schwefelsäure wird es nicht angegriffen. Durch die stärksten oxydirenden Agentien wird es kaum verändert.

Frankland ist der Ansicht, dass das Amylhydrür einen Bestandtheil des Eupions, welches Reichenbach [1]) bei der Destillation des Holztheers erhielt, ausmache.

Derselbe Chemiker vermuthet auch, dass das Amylhydrür in den flüchtigsten Antheilen des Steinkohlentheeres vorkomme, und dass durch einfache Abänderung des Verfahrens in der Leuchtgasfabrikation das durch seine Leuchtkraft hervorragende Amylhydrür wohlfeil und in grosser Menge dargestellt werden könne.

Metallderivate des Amylhydrürs. Amylüre.

§ 1083. Das Zinkamyl, $C_{10}H_{11}Zn$ wird erhalten, indem man bei 180° Zink auf Amyljodür einwirken lässt. Est ist eine farblose Flüssigkeit, die an der Luft raucht, ohne sich zu entzünden. Wasser zersetzt es in Zinkoxyd und Amylwasserstoff [2]).

---

1) Reichenbach, Ann. der Chemie und Pharm. VIII. p. 217.

2) Frankland (1850), Ann. der Chem. und Pharm. LXXXV. p. 360.

Amyloxydhydrat.

Syn.: Kartoffelfuselöl, Fuselöl, Amylalkohol.

Zusammensetzung: $C_{10} H_{12} O_2 = C_{10} H_{11} O, HO$.

§ 1084. Dieser Körper [1]) war schon Scheele bekannt und findet sich neben Propyl- und Butylalkohol in dem gewöhnlichen aus Kartoffeln, Gerste, Roggen, Rübenzuckermelasse und Weintrestern dargestellten Branntwein; diese Flüssigkeiten verdanken zum grossen Theile ihren widrigen Geschmack und unangenehmen Geruch dem Amyloxydhydrat, welches das Product einer eigenthümlichen Gährung des Zuckers (§ 984, Bd. II., S. 623) zu sein scheint. Dumas ermittelte die Zusammensetzung des Kartoffelfuselöles, Cahours und Balard untersuchten seine Eigenschaften und Verbindungsverhältnisse.

Man stellt das Amyloxydhydrat dar, indem man Branntwein aus Kartoffeln und Weintrestern destillirt und die zuletzt übergehenden, milchigen Antheile für sich auffängt. Das rohe Product enthält noch viel Wasser, gewöhnlichen Alkohol, Propyl- und Butylalkohol; man schüttelt es mit Wasser zusammen, decantirt das oben aufschwimmende Oel, trocknet es über Chlorcalcium und rectificirt es von Neuem. Das Product ist als rein zu betrachten, sobald es constant bei 132° siedet.

Der Amylalkohol ist ein farbloses, dünnflüssiges, flüchtiges Oel von durchdringendem, zum Husten reizenden, erstickenden Fuselgeruch und brennendem Geschmack. Es lässt sich nur schwierig entzünden; im erwärmten Zustande angezündet, verbrennt es mit rein blauer Flamme. Sein specifisches Gewicht = 0,8184 — 15. Es siedet bei 132° (Cahours); seine Dampfdichte = 3,147 (Dumas);

1) Pelletan, Ann. de Chim. et de Phys. XXX. p. 221; Dumas, ibid. LVI. p. 314; Poggend. Ann. XXXIV. p. 335; Ann. der Chem. und Pharm. XIII. p. 80; Journ. für prakt. Chem. III. p. 321; Cahours, Ann. de Chim. et de Phys. LXX. p. 81; LXXV. p. 193; Ann. der Chem. und Pharm. XXX. p. 288; XXXVII. p. 164; Journ. für prakt. Chem. XVII. p. 213; XXII. p. 171; Balard, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XII. p. 294; Ann. der Chem. und Pharm. XLII. p. 311; Journ. für prakt. Chem. XXXIV. p. 123; Dumas und Stas, Ann. de Chim. et de Phys. LXXIII. p. 128; Ann. der Chem. und Pharm. XXXV. p. 143; Journ. für prakt. Chem. XXI. p. 278.

auf Papier bewirkt es einen vorübergehenden Oelfleck. Es ist wenig löslich in Wasser; in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen ist es in jedem Verhältniss löslich. Bei — 20° erstarrt es zu krystallinischen Schuppen.

In Dampfform durch ein rothglühendes Rohr geleitet, bildet es gasförmige Kohlenwasserstoffe, unter denen sich auch Tritylen (§ 1024) findet.

Wird es in nicht gut schliessenden Gefässen aufbewahrt, so verwandelt es sich zum Theil in Valeriansäure; unter dem Einflusse von Platinmohr geht diese Umwandelung sehr schnell vor sich.

Concentrirte Schwefelsäure mischt sich leicht mit dem Amylalkohol, der sich dabei roth färbt; wenn man Wasser hinzusetzt, so enthält die Flüssigkeit Amylschwefelsäure. Erhitzt man ein Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und Amylalkohol, so entweicht schweflige Säure, während zugleich ein Oel übergeht, welches Amyloxyd, Amylen und andere multiple Kohlenwasserstoffe (siehe § 1085) enthält; der Rückstand ist schwarz und pechartig.

Wasserfreie Phosphorsäure giebt bei ihrer Einwirkung auf Amyloxydhydrat Amylen und andere homologe Kohlenwasserstoffe.

Concentrirte Salzsäure löst den Amylalkohol auf und verwandelt ihn in Amylchlorür. Salpetersäure bildet je nach ihrer Concentration salpetrigsaures und salpetersaures Amyloxyd, Valeriansäure, valeriansaures Amyloxyd und Valerylhydrür. Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure und Aepfelsäure bilden mit Amylalkohol die Amyl-Oxalsäure, Amyl-Weinsäure (Balard), Amyl-Citronensäure und Amyl-Aepfelsäure (Breunlin)[1]. Bei der Destillation von Amylalkohol mit Oxalsäure erhält man oxalsaures Amyloxyd. Ein Gemisch von Schwefelsäure, Amyloxydhydrat und einem essigsauren Salz giebt bei der Destillation essigsaures Amyloxyd.

Kalihydrat löst sich in Amylalkohol in grosser Menge auf.

Mit Kali-Kalk bei 220° erhitzt, verwandelt sich der Amylalkohol unter Wasserstoffentwickelung in valeriansaures Salz:

$$\underbrace{C_{10}H_{12}O_2}_{\text{Amylalkohol.}} + KO, HO = \underbrace{C_{10}H_9KO_4}_{\text{Valeriansaures Salz.}} + 2\,H_2.$$

Chlor greift das Amyloxydhydrat heftig an und bildet eine Flüs-

1) E. Breunlin (1854), Ann. d. Chemie u. Pharm. XCI. p. 314.

sigkeit (*Chloramylal*) $C_{10}H_8Cl_2O_2$ (?), die schwerer ist als Wasser, und zu dem Amylalkohol in derselben Beziehung zu stehen scheint, wie das Chloral zum Alkohol.

Phosphorchlorür erhitzt sich mit Amylalkohol zusammengebracht beträchtlich und bildet phosphorigsaures Amyloxyd, Amylchlorür und Salzsäure:

$$3\,\underbrace{C_{10}H_{12}O_2}_{\text{Amylalkohol.}} + PCl_3 = \underbrace{C_{20}H_{23}PO_6}_{\text{Phosphorigsaures Amyloxyd.}} + \underbrace{C_{10}H_{11}Cl}_{\text{Amylchlorür.}} + 2\,HCl.$$

Phosphorsuperchlorid bildet Amylchlorür, Phosphoroxychlorür und Salzsäure:

$$\underbrace{C_{10}H_{12}O_2}_{\text{Amylalkohol.}} + PCl_5 = \underbrace{C_{10}H_{11}Cl}_{\text{Amylchlorür.}} + PO_2Cl_3 + HCl.$$

Das Zinnchlorid verbindet sich mit dem Amylalkohol zu Krystallen, die sich an feuchter Luft zersetzen.

Bei der Destillation von Amylalkohol mit Phosphor und Brom oder Jod erhält man Amylchromür und Amyljodür.

In der Kälte löst sich das Amyloxydhydrat in Chlorzinklösung, selbst in concentrirter nicht auf; die Auflösung findet aber beim Erwärmen statt und es bildet sich eine homogene Flüssigkeit, welche bei etwa 130° siedet. Das Destillat beginnt bei der Rektification bei 60° zu sieden, worauf der Siedepunkt allmälig bis auf 300° steigt. Das flüchtigste Product, durch fractionirte Destillation getrennt, ist Amylen $C_{10}H_{10}$; bei 160° erhält man eine andere mit dem Amylen polymere Flüssigkeit $C_{20}H_{20}$, welche eigenthümlich campherähnlich riecht; letztere ist auch von Cahours mittels wasserfreier Phosphorsäure und Amylalkohol dargestellt worden. Zwischen 240 und 280° endlich erhält man einen dritten Kohlenwasserstoff von sehr angenehm aromatischem Geruch, dessen Molecül durch $C_{40}H_{40}$ repräsentirt wird.

Bei der Destillation des Amylalkohols mit Fluorbor und Fluorsilicium erhält man dieselben Kohlenwasserstoffe.

Amyloxyd-Kali, Kalium-Amyloxydhydrat, Kalium-Amylalkohol, $C_{10}H_{11}KO_2$ bildet sich bei der Einwirkung von Kalium auf Amylalkohol.

Amyloxyd.

Syn.: Amyläther, Fuseläther.

Zusammensetzung: $C_{20}H_{22}O_2 = C_{10}H_{11}O, C_{10}H_{11}O$.

§ 1085. Nach Gaultier de Claubry [1]) erhält man Amyloxyd neben anderen Producten bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Kartoffelfuselöl. Es ist eine farb- und geschmacklose, bei 170° siedende, angenehm riechende Flüssigkeit, die sich in Schwefelsäure auflöst und dieselbe dabei schön roth färbt.

Wenn man nach Rieckher Amyloxydhydrat mit Schwefelsäure mischt, so scheidet sich sogleich eine kleine Menge Oel ab, das man abhebt, wenn man darauf bei etwas über 100° erhitzt, so entwickelt sich schweflige Säure und man erhält endlich einen ganz schwarzen Rückstand. Das Destillat, durch Schütteln mit zweifach chromsaurem Kali von schwefliger Säure befreit, ist ein Gemenge von Amylalkohol und Amyloxyd. Man behandelt dasselbe mit concentrirter Schwefelsäure, worin das Amyloxyd auflöslich ist; die oben aufschwimmende Schicht wird abgehoben, darauf das in der Schwefelsäure Gelöste durch Zusatz von Wasser abgeschieden, und das abgeschiedene Liquidum durch Schütteln mit Wasser gereinigt und über Chlorcalcium getrocknet. Wenn man hierauf das so behandelte Product fractionirt destillirt, so geht zwischen 175 und 183° das Amyloxyd über.

Nach Williamson ist der Siedepunkt des Amyloxydes bei 176°.

Das Amyloxyd scheint sich auch neben den Kohlenwasserstoffen zu finden, welche bei der trocknen Destillation der amyl-schwefelsauren Salze übergehen.

Nach Balard soll man ferner Amyloxyd erhalten, wenn man Amylchlorür mit einer Auflösung von geschmolzenem Kalihydrat in absolutem Alkohol in einer verschlossenen Glasröhre eine Zeitlang einer Temperatur von 100° aussetzt, wobei sich Chlorkalium ausscheidet, während Amyloxyd gelöst bleibt. Letztere Verbindung soll ölartig sein, angenehm ätherartig riechen und bei 111—112° sieden.

---

1) Balard, a. a. O.; Williamson, Ann. der Chem. und Pharm. LXXVII. p. 41; LXXXI. p. 82; Malaguti, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXVII. p. 417; Gaultier de Claubry, Compt. rend. XV. p. 171; Rieckher, Ann. der Chem. und Pharm. LXIV. p. 336; Kekulé, ibid. LXXV. p. 280.

Sie ist nicht analysirt worden. Nach Williamson könnte diese Verbindung anstatt Amyloxyd, Aethyl-Amyloxyd sein, welches bei der angegebenen Temperatur siedet.

Malaguti's Versuche bezüglich der Einwirkung des Chlors auf das Product von Balard scheinen die Ansicht von Williamson zu bestätigen. Malaguti fand in der That, dass das Chlor unter Mitwirkung des Lichtes und der Wärme, ein complexes Product giebt, welches mit Wasser zusammengebracht, anfangs viel Trichloressigsäure bildet, hierauf mit weingeistiger Kalilösung behandelt, Kohlensesquichlorür und ein Salzgemenge aus valeriansaurem Kali, trichlorvaleriansaurem Kali und quadrichlorvaleriansaurem Kali bestehend erscheint.

§ 1086. Amyl-Methyloxyd [1]), $C_{12}H_{14}O_2 = C_{10}H_{11}O, C_2H_3O$. Bei 92° siedendes Oel; Dampfdichte = 3,75 — 3,73.

Amyl-Aethyloxyd [2]), $C_{14}H_{16}O_2 = C_{10}H_{11}O, C_4H_5O$. Dieser Aether bildet sich leicht bei der Einwirkung von Kalium-Amylalkohol auf Aethyljodür, oder Kalium-Alkohol auf Amyljodür. Es ist ein Oel, das bei 112° siedet. Seine Dampfdichte = 4,042.

Amylsulfurete.

§ 1087. Die Schwefelverbindungen des Amyls sind:

$$\text{Amylsulfhydrat } C_{10}H_{12}S_2 = \left.\begin{matrix} C_{10}H_{11}S \\ HS \end{matrix}\right\},$$

$$\text{Amylsulfuret } C_{20}H_{22}S_2 = \left.\begin{matrix} C_{10}H_{11}S \\ C_{10}H_{11}S \end{matrix}\right\},$$

$$\text{Amylbisulfuret } C_{20}H_{22}S_4 = \left.\begin{matrix} C_{10}H_{11}S_2 \\ C_{10}H_{11}S_2 \end{matrix}\right\}.$$

§ 1088. Amylsulfhydrat [3]), Amyl-Schwefelwasserstoffsäure oder Amylmercaptan, $C_{10}H_{12}S_2$. Diese Verbindung bildet sich bei der Einwirkung der amyl-schwefelsauren Salze auf die Sulfhydrate der Alkalien.

Es bildet sich ferner bei der Einwirkung von Amylchlorür auf die nämlichen Sulfhydrate.

---

1) Williamson (1851), Ann. der Chemie und Pharm. LXXXI. p. 79.

2) Williamson (1851), a. a. O.

3) Krutsch (1848), Journ. für prakt. Chem. XXXI. p. 1; Balard, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XII. p. 305.

Man stellt es nach Krutzsch dar, indem man Kartoffelfuselöl mit Schwefelsäure mischt, die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali sättigt, das aufgelöst bleibende amyl-schwefelsaure Kali abfiltrirt und dazu Kalilösung setzt. Dieses Gemisch wird darauf in eine Retorte gebracht, genau mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt und aus einem Chlorcalciumbade destillirt.

Balard erhielt das Amylsulfhydrat, indem er in der Wärme in einem verschlossenen Gefäss Amylchlorür auf eine mit Schwefelwasserstoffgas gesättigte weingeistige Kalilösung einwirken liess. Nach beendigter Reaction wurde die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, worauf das Amylsulfhydrat auf der Oberfläche sich ausschied.

Das Amylsulfhydrat ist ein farbloses, das Licht stark brechendes Oel von 0,835 bei 21° und von scheusslichem und durchdringendem Zwiebelgeruch. Es siedet bei 117° (Krutzsch; bei 125° Balard); seine Dampfdichte = 3,631 (Krutzsch; bei 3,83 Balard).

Es zersetzt sich, längere Zeit der Luft ausgesetzt, von selbst; es scheint sich dabei Amylsulfuret zu bilden.

Durch siedendes Kali wird es nicht zersetzt.

Mit Silberoxyd und Quecksilberoxyd zusammengebracht, erhitzt sich das Amylsulfhydrat bedeutend und bildet den Aethylsulfosalzen oder Mercaptiden (vergl. Bd. II. p. 312) analoge Verbindungen.

Mit Salpetersäure gekocht, entwickelt das Amylsulfhydrat rothe Dämpfe und verwandelt sich in amyl-schweflige Säure.

Bringt man weissen Präcipitat ($HgCl, NHgH_2$) mit Amylsulfhydrat zusammen, so findet unter heftiger Erhitzung Mercaptidbildung statt; bei der Destillation der Producte der Reaction erhält man Schwefelquecksilber und salzsaures Amylamin [1]).

§ 1089. Die Amylsulfosalze, Amylsulfidsalze oder Amylmercaptide sind im Allgemeinen wenig löslich oder unlöslich in Alkohol und Wasser, aber löslich in Aether, aus welchem man sie beim Abdampfen gewinnen kann.

Das *Bleisalz* erscheint als ein gelbes, terpentinähnliches Coagulum, wenn man Amylsulfhydrat mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd zusammenschüttelt. Schwieriger bildet es sich mit Bleioxyd und Amylsulfhydrat.

Das *Kupfersalz* entsteht beim Zusammenbringen von schwefel-

1) R. Wagner, Journ. für prakt. Chem. LIII. p. 380.

saurem Kupferoxyd mit Amylsulfhydrat als zähe grünliche Masse. Mit Kupferoxyd bildet sich diese Verbindung nicht.

Das *Quecksilbersalz*, $C_{10} H_{11} Hg S_2 = C_{10} H_{11} S, Hg S$ bildet sich beim Zusammenbringen von Quecksilberoxyd mit Amylsulfhydrat unter heftiger Erwärmung, so wie beim Einwirken von Amylsulfhydrat auf weissen Präcipitat (Wagner). Es erscheint als eine fasrige, durchscheinende, in siedendem Alkohol und Aether wenig lösliche Substanz, welche sich aus dieser Flüssigkeit in krystallinischen Schuppen absetzt; sie schmilzt über 100° zu einem durchsichtigen Oele. Durch siedendes Kali wird diese Verbindung nicht zersetzt.

§ 1090. Amylsulfuret[1]), Schwefelamyl, Amyl-Schwefel-Wasserstoffäther, $C_{20} H_{22} S_2$. Diese Verbindung bildet sich bei der Einwirkung von Amylchlorür auf Kaliummonosulfuret.

In der Kälte wird eine weingeistige Lösung von Kaliummonosulfuret durch eine weingeistige Lösung von Amylchlorür nicht merklich verändert; wenn man aber das Gemenge in einem verschlossenen Gefässe einem gewissen Drucke aussetzt, so findet Einwirkung statt. Durch Zusatz von Wasser zu dem Product kann man das Amylsulfuret isoliren.

Es erscheint als ein Oel, das in hohem Grade Zwiebelgeruch und Zwiebelgeschmack besitzt. Es siedet bei 216°; seine Dampfdichte = 6,3.

§ 1091. Amylbisulfuret[2]), Zweifach-Schwefelamyl, $C_{20} H_{22} S_4$. Es bildet sich bei der Einwirkung des Kaliumsulfuretes auf die aethylschwefelsauren Salze. Destillirt man ungefähr gleiche Volumen von krystallisirtem amyl-schwefelsaurem Kali und sehr concentrirtem Zweifach-Schwefelkalium, so erhält man ausser Wasser eine gelbe, ölartige Flüssigkeit. Wird diese Verbindung zwei- bis dreimal über geschmolzenes Chlorcalcium destillirt, so bilden sich zwei Producte; dasjenige, dessen Siedepunkt bei 240 bis 260° liegt, ist das Amylbisulfuret. Es ist anzurathen eine Retorte anzuwenden, deren Capacität das 3—4 fache von dem Volumen des Gemisches beträgt, da bei der Destillation beträchtliches Aufblähen stattfindet.

---

1) Balard (1844), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XII. p. 303.

2) O. Henry d. j. (1848), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXV. p. 247; Journ. für prakt. Chem. XLVI. p. 160; Pharm. Centralbl. 1848 p. 905; Liebig und Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 699.

Das Amylbisulfuret ist eine schön gelblichgefärbte Flüssigkeit von starkem durchdringenden Geruch und 0,918 spec. Gew. bei 18°. Es siedet zwischen 240 — 260° und brennt mit weisser, stark leuchtender Flamme.

Wässrige Kalilösung ist fast ohne Wirkung darauf, eben so verhält sich auch Ammoniak.

Salzsäure und Königswasser sind ebenfalls ohne Einwirkung; durch Schwefelsäure wird es in der Kälte etwas gefärbt; in der Wärme bräunt sich die Flüssigkeit und entwickelt schweflige Säure.

Mit Salpetersäure, die mit $^1/_3$ Wasser verdünnt ist, gekocht, entwickelt es rothe Dämpfe und verwandelt sich in amyl-schweflige Säure.

Amyl-schweflige Säure.

Syn.: Sulfamyl-Schwefelsäure, Amyl-Dithionsäure, Amylunterschwefelsäure.

Zusammensetzung: $C_{10} H_{12} S_2 O_6 = C_{10} H_{11} O, HO, S_2 O_4$.

§ 1092. Dieser Körper [1]) bildet sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Amylsulfhydrat, Amylbisulfuret und Amylsulfocyanür.

Wenn man Amylsulfhydrat mit Salpetersäure von 1,25 vorsichtig erhitzt, so wird die Flüssigkeit roth und es findet nach kurzer Zeit die heftigste Einwirkung statt. Man darf das Amylsulfhydrat deshalb nur in kleinen Portionen hinzufügen. Nach beendigter Reaction finden sich in der Retorte zwei Schichten: die obere ölartige zeigt keine constante Zusammensetzung, die andere untere und wässrige ist ein Gemisch von Salpetersäure und amyl-schwefliger Säure. Es bildet sich dabei nur sehr wenig Schwefelsäure. Das saure Gemisch wird im Wasserbade bis zum Verschwinden von jedem nitrösen Geruche eingedampft, dabei bleibt ein dicker und farbloser Syrup von unreiner amyl-schwefliger Säure zurück.

Dieses Product kann zur Darstellung der meisten Salze dieser Säure benutzt werden, da bei ihrer Lösung in siedendem Alkohol, aus dem sie umkrystallisirt werden, die beigemengten schwefelsauren Salze unlöslich zurückbleiben.

Rein lässt sich diese Säure durch Zersetzen des amyl-schweflig-

---

1) Gerathewohl (1845), Journ. f. prakt. Chem. XXXIV. p. 447; O. Henry d. j., Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXV. p. 246; Journ. für prakt. Chem. XLVI. p. 161; Medlock, Ann. der Chem. und Pharm. LXIX. p. 225.

sauren Bleioxydes mittels Schwefelwasserstoff darstellen. Nach dem Abdampfen erscheint sie syrupartig. Ihr Geschmack ist sehr sauer, ihr Geruch eigenthümlich. Sie zieht Feuchtigkeit aus der Luft an sich und scheint nicht krystallisirt erhalten werden zu können.

§ 1093. Das *Ammoniak-, Kali- und Kalksalz* der amyl-schwefligen Säure lassen sich in farblosen, in Wasser und Alkohol löslichen Blättchen erhalten.

Das *Barytsalz*, $C_{10} H_{11} Ba S_2 O_6$ krystallisirt in durchsichtigen, fettig anzufühlenden Blättchen. 10 Th. Wasser lösen 1 Th. dieser Salze bei 19°. Auf Wasser geworfen zeigen sie dieselben drehenden Bewegungen, wie der amyl-schwefelsaure und der buttersaure Baryt. Dieses Salz verträgt eine ziemlich hohe Temperatur, ehe es sich zersetzt.

Das *Kupfersalz* krystallisirt in bläulichgrünen Tafeln, welche über Schwefelsäure gebracht, undurchsichtig werden und Wasser verlieren.

Das *Bleisalz*, $C_{10} H_{11} Pb S_2 O_6$ krystallisirt in farblosen, seideartigen, strahlenförmig gruppirten Nadeln; es verliert sein Krystallwasser bei 120°. Bei höherer Temperatur bräunt es sich und entwickelt dabei Dämpfe von höchst widrigem Geruche.

Das *Silbersalz*, $C_{10} H_{11} Ag S_2 O_6$ bildet sehr schöne farblose rhombische Tafeln, wenn die Lösung bis zu einem gewissen Concentrationsgrade abgedampft war. War sie weiter abgedampft, so erstarrt sie zu einer amorphen, coagulirtem Eiweiss ähnlichen Gallerte, die unter dem Mikroskop als ein aus feinen verwebten Haaren bestehender Filz erscheint.

Amyl-Schwefelsäure.

Syn.: Amyloxydschwefelsäure, Fuselätherschwefelsäure, Sulfamylsäure.

Zusammensetzung: $C_{10} H_{12} S_2 O_8 = C_{10} H_{11} O, H O, S_2 O_6$.

§ 1094. Wenn man gleiche Gewichtstheile Kartoffelfuselöl und Schwefelsäure mit einander mischt, so färbt sich das Gemisch roth und erhitzt sich, ohne dass sich dabei schweflige Säure entwickelt. Die Reaction beendigt sich, ohne dass man zu erhitzen braucht, wenn man das Gemisch längere Zeit stehen lässt; es trübt sich sodann auf Zusatz von Wasser nicht mehr.

Durch Sättigen des mit Wasser verdünnten Gemisches mit koh-

lensaurem Baryt erhält man unlöslichen schwefelsauren Baryt und löslichen amyl-schwefelsauren Baryt, den man umkrystallisiren kann[1]. Wird alsdann zu der klaren Lösung dieses Salzes so viel Schwefelsäure hinzugefügt, bis aller Baryt ausgefällt ist und die filtrirte saure Flüssigkeit verdampft, so erhält man die Amyl-Schwefelsäure.

Diese Säure erscheint als farbloser, in Wasser und Alkohol leicht löslicher Syrup, hat einen stark sauren und zugleich bitteren Geschmack und röthet stark Lakmus. Im concentrirten Zustande zersetzt sie sich beim Sieden in Schwefelsäure und Amyloxydhydrat; dieselbe Zersetzung findet auch in kurzer Zeit im Vacuum statt. Sie bewirkt in keiner Salzlösung einen Niederschlag.

Ein einziges Mal hat Cahours die Amyl-Schwefelsäure beim freiwilligen Verdunsten in sehr feinen kleinen Krystallen erhalten; Kekulé konnte diese Säure nicht krystallisirt erhalten; die wenigen Nadeln, welche dieser Chemiker beobachtete, waren nichts als Gyps.

Die Amylschwefelsäure löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwickelung auf und treibt aus den kohlensauren Salzen die Kohlensäure aus.

Durch Chlor wird sie schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Salpetersäure wirkt in der Wärme darauf ein.

§ 1095. Die amyl-schwefelsauren Salze oder Sulfamylate sind im Allgemeinen krystallisirbare Salze; sie sind sämmtlich in Wasser löslich, die meisten sind es auch in Alkohol, einige auch in Aether. Sie besitzen einen mehr oder weniger bitteren Geschmack und fühlen sich fettig und seifenartig an. Man erhält sie entweder durch Sättigen der Amyl-Schwefelsäure mit den Oxyden oder den kohlensauren Salzen, oder durch Zersetzen des amylschwefelsauren Kalkes mit einem kohlensauren Salze, oder des amylschwefelsauren Baryts mit einem schwefelsauren Salze.

Die meisten amyl-schwefelsauren Salze enthalten Krystallwasser, das sie schon zum Theil in der Luft und besser noch im Vacuum verlieren; in warmer Luft verlieren sie gleichfalls ihr Wasser, nicht aber ohne sich dabei zum Theil zu verändern.

---

1) Cahours (1839), Ann. de Chim. et de Phys. LXX. p. 81; Berzelius' Jahresbericht XX. p. 516; Kekulé (1850), Ann. der Chem. und Pharm. LXXV. p. 279; Pharm. Centralbl. 1851 p. 273; Liebig und Kopp's Jahresber. 1850 p. 489.

Der grösste Theil der krystallisirten oder in Lösung befindlichen amyl-schwefelsauren Salze zersetzt sich mit der Zeit bei Zutritt der Luft, wobei Amyloxydhydrat frei wird und schwefelsaures Metalloxyd zurückbleibt; Wärme begünstigt diese Umwandelung. Bei der trocknen Destillation geben sie ein brennbares Gas und hinterlassen schwefelsaures Salz mit Kohle gemengt; zugleich geht Kohlensäure, schweflige Säure und ein Oel über, welches Amylen, andere polymere Kohlenwasserstoffe und wahrscheinlich auch schwefelsaures Amyloxyd enthält; wenigstens findet sich Schwefel in den Producten der Destillation.

Das *Ammoniaksalz*, $C_{10}H_{11}(NH_4)S_2O_8$ wird dargestellt, indem man das Kalksalz durch kohlensaures Ammoniak fällt und das Filtrat im Wasserbade abdampft. Es bildet weisse Warzen oder beim freiwilligen Verdunsten etwas zerfliessliche Blättchen, die unangenehm bitter schmecken. Es ist leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Als feines Pulver auf Wasser geworfen, zeigt es drehende Bewegungen.

Das *Kalisalz*, $C_{10}H_{11}KS_2O_8 + Aq.$ wird durch Behandeln des Kalksalzes mit kohlensaurem Kali dargestellt; es ist fest, farblos, sehr bitter, leicht löslich in kaltem und warmem Wasser, löslich in Alkohol. Aus seiner bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten wässrigen Lösung krystallisirt es beim freiwilligen Verdampfen in farblosen, concentrisch gruppirten Nadeln; zuweilen erscheint es auch in minder deutlichen Formen und zeigt dann die Gestalt von Schuppen.

Das *Natronsalz*, $C_{10}H_{11}NaS_2O_8 + 2 Aq.$ bildet in Wasser leicht lösliche Warzen. Seine Lösung in siedendem Weingeist bildet glänzende Schuppen, die sich nach und nach in abgeplattete, strahlenförmig gruppirte, in Aether unlösliche Nadeln verwandeln. Sie erweichen sich bei 35°, blähen sich auf und verlieren dabei Wasser. Bei 145° fangen sie an, sich zu zersetzen.

Das *Barytsalz*, $C_{10}H_{11}BaS_2O_8 + 2 Aq.$ wird direct durch Sättigen des Gemisches von Amylalkohol und Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt erhalten.

Es krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, schmeckt bitter, ist löslich in Wasser und Alkohol, kaum löslich in Aether. Seine Lösung zersetzt sich durch fortgesetztes Sieden in Amyloxydhydrat und schwefelsauren Baryt. Die Krystalle verwittern in warmer

Luft schnell. Bei 95° beginnen sie sich unter Schwärzung zu zersetzen. Das durch Sättigen des Gemisches von Amylalkohol und Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt erhaltene Salz ist durch eine braune Substanz verunreinigt, von welcher man das Salz dadurch befreit, dass man seine Lösung bei gelinder Wärme abdampft, bis sie beim Erkalten krystallisirt. Die zwischen Fliesspapier getrockneten Krystalle werden wieder in Wasser gelöst und mit Thierkohle behandelt.

Das *Strontiansalz*, $C_{10}H_{11}SrS_2O_8 + 2$ Aq. wird durch Auflösen von kohlensaurem Strontian in Amyl-Schwefelsäure und Abdampfen der Lösung erhalten. Es erscheint in weissen Warzen, die sich an der Luft unter Braunwerden zersetzen. Diese Krystalle sind sehr leicht löslich in Wasser und schwachem Alkohol, wenig löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether.

Das *Kalksalz*, $C_{10}H_{11}CaS_2O_8 + 2$ Aq., vermittelst Amyl-Schwefelsäure und Kreide dargestellt, bildet weisse, warzenförmige, fettig anzufühlende Krystalle, die sich besonders in der Wärme leicht in Wasser, auch in Alkohol und nicht in Aether lösen. Es schmeckt bitter und stechend. Eine klare und bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung dieses Salzes trübt sich beim Erhitzen bis zum Sieden. Die Krystalle verwittern an trockner Luft. An der Luft zersetzen sie sich nach und nach.

Wenn man sie in einem verschlossenen Gefässe bei 250° mit weingeistiger Ammoniaklösung erhitzt, so erhält man schwefelsauren Kalk und schwefelsaures Amylamin (Berthelot).

Das *Magnesiasalz*, $C_{10}H_{11}MgS_2O_8 + 4$ Aq., aus Amyl-Schwefelsäure und kohlensaurer Magnesia dargestellt, bildet schöne perlmutterglänzende längliche Schuppen. Es verliert sein Krystallwasser nur schwierig.

Das *Thonerdesalz* erscheint als eine gallertartige, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, leicht zerfliessliche und sehr veränderliche Masse.

Das *Manganoxydulsalz*, $C_{10}H_{11}MnS_2O_8 + 4$ Aq. bildet fast farblose, in Wasser und Alkohol lösliche, in Aether unlösliche Krystalle. Das krystallisirte Salz bleibt an der Luft unverändert, wird aber in Lösung nach und nach verändert.

Das *Zinksalz*, $C_{10}H_{11}ZnS_2O_8 + 2$ Aq. bildet zuweilen zu

Warzen vereinigte, perlmutterglänzende Blättchen, die sich in Wasser und Alkohol lösen und bei 110° zersetzen.

Das *Bleisalz*, $C_{10}H_{11}PbS_2O_8 + Aq.$, durch Sättigen der Amyl-Schwefelsäure mit kohlensaurem Bleioxyd erhalten, bildet schönweisse, kleine weisse Blättchen, die sich in Alkohol, sehr leicht in Wasser, nicht in Aether lösen, sauer reagiren und süss, hintennach etwas bitter schmecken. Die wässrige Auflösung zersetzt sich an der Luft mit der Zeit; beim Kochen geschieht dies sogleich.

Ein *basisches Bleisalz*, $C_{10}H_{11}PbS_2O_8$, PbO, HO (?) wird durch Digeriren des vorigen Salzes mit Bleiglätte erhalten; die Lösung wird neutral und giebt beim Abdampfen eine farblose, zähe Substanz. Die Kohlensäure der Luft zersetzt es und verwandelt es von Neuem in ein neutrales Salz.

Das *Eisenoxydulsalz* wird durch Auflösen von metallischem Eisen in Amyl-Schwefelsäure dargestellt. Die Lösung ist blassgrün und reagirt sauer; beim Abdampfen scheidet sie braune Flocken von Eisenoxyd und endlich blassgrüne Krystallkörner ab, die sich in Wasser, Alkohol und Aether lösen und sich an der Luft schnell unter Bildung von Eisenoxyd verändern.

Das *Eisenoxydsalz* wird durch Auflösen von Eisenoxydhydrat in Amyl-Schwefelsäure erhalten; die gelbe Lösung setzt beim Abdampfen gelbe, zerfliessliche und leicht veränderliche Krystallkörnchen ab.

Das *Nickeloxydulsalz*, $C_{10}H_{11}NiS_2O_8 + 2 Aq.$ krystallisirt im leeren Raume in warzenförmig gruppirten Schuppen, die zerfliesslich sind, sich in Wasser und Alkohol und nicht in Aether lösen.

Das *Kupferoxydsalz*, $C_{10}H_{11}CuS_2O_8 + 4 Aq.$ vermittelst der Säure und kohlensaurem Kupferoxyd dargestellt, bildet blassblaue, abgeplattete, längliche Tafeln. Es ist leicht löslich in Wasser und wässrigem Alkohol, weniger löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether.

Das *Quecksilberoxydsalz*, $C_{10}H_{11}HgS_2O_8 + 2 Aq.$, durch Abdampfen einer Lösung von Quecksilberoxyd in Amyl-Schwefelsäure im Vacuum dargestellt, bildet dunkelgelbe, warzenförmig vereinigte Krystalle, welche an feuchter Luft zerfliessen, sehr bitter schmecken und sich seifenähnlich und klebrig anfühlen.

Das *Silberoxydsalz*, $C_{10}H_{11}AgS_2O_8$ bildet kleine, farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, in Aether unlösliche Schuppen,

die man erhält, indem man kohlensaures oder reines Queckilberoxyd bei gelinder Wärme mit Amyl-Schwefelsäure behandelt. Sie verändern sich an der Luft.

Amylchlorür.

Syn.: Chlorwasserstoffsaurer Amyläther.

Zusammensetzung: $C_{10}H_{11}Cl$.

§ 1096. Das Amylchlorür[1]) bildet sich bei der Einwirkung von Salzsäure oder Phosphorsuperchlorid auf Amyloxydhydrat.

Balard stellt es durch Destillation von Salzsäure und Kartoffelfuselöl dar. Nach mehrmaligem Cohobiren scheidet sich das Amylchlorür auf der Oberfläche des Productes der Destillation als farblose Schicht ab, die man durch Waschen mit concentrirter Salzsäure vollständig von dem Amyloxydhydrat befreit. Diese Säure löst das Amyloxydhydrat auf, ohne sich mit dem Chlorür zu mischen.

Man erhält es nach Cahours ferner, indem man gleiche Gewichtstheile und Kartoffelfuselöl mit einander destillirt, das Destillat wiederholt mit kalihaltigem Wasser wäscht, die Flüssigkeit über Chlorcalcium trocknet und aus einem Kochsalzbade destillirt.

Das Amylchlorür ist eine farblose Flüssigkeit von ziemlich angenehmem und aromatischem Geruche, unlöslich in Wasser, gegen 102° siedend, vollkommen neutral und ohne Wirkung auf salpetersaures Silberoxyd. Es brennt wie alle chlorhaltigen Körper mit grünumsäumter Flamme. Seine Dampfdichte = 3,77 bis 3,84.

Unter Mitwirkung des Sonnenlichtes der Einwirkung des Chlors ausgesetzt, verwandelt es sich in achtfach gechlortes Amylchlorür.

Leitet man seine Dämpfe über schmelzendes Kali, so bildet sich Amylen, Chlorkalium und Wasser:

$$C_{10}H_{11}Cl + KO, HO = \underbrace{C_{10}H_{10}}_{\text{Amylen}} + KCl + 2\,HO.$$

Eine weingeistige Kalilösung scheint das Amylchlorür bei 100° in einem verschlossenen Gefässe in Amyl-Aethyloxyd zu verwandeln (siehe § 1085).

---

1) Cahours (1840), Ann. de Chim. et de Phys. LXXV. p. 193; Balard, ibid. (3) XII. p. 300.

Eine weingeistige Lösung von Kaliummonosulfuret verwandelt es unter gleichen Bedingungen in Amylsulfuret:

$$2\,C_{10}H_{11}Cl + 2\,KS = \underbrace{C_{20}H_{22}S_2}_{\text{Amylsulfuret.}} + 2\,KCl.$$

Kaliumsulfhydrat verwandelt es endlich in Amylsulfhydrat:

$$C_{10}H_{11}Cl + KS,\,HS = \underbrace{C_{10}H_{12}S_2}_{\text{Amylsulfhydrat.}} + KCl.$$

Gechlortes Derivat des Amylchlorürs.

§ 1097. Das achtfach gechlorte Amylchlorür, $C_{10}H_3Cl_9$ bildet sich nach Cahours durch fortgesetzte Einwirkung von trocknem Chlorgas auf Amylchlorür und Mitwirkung des Sommersonnenlichtes. Es ist eine ziemlich helle, farblose Flüssigkeit von starkem, campherähnlichem Geruche.

Amylbromür.

Syn.: Bromamyl, bromwasserstoffsaurer Amyläther.

Zusammensetzung: $C_{10}H_{11}Br$.

§ 1098. Product[1]) der Reaction zwischen Amyloxydhydrat und Bromwasserstoffsäure. Farblose flüchtige Flüssigkeit, schwerer als Wasser, von scharfem Geschmack und stechendem und zugleich lauchartigem Geruche. Es verändert sich weder im diffusen, noch im directen Sonnenlichte. Es destillirt unverändert über und lässt sich nur schwierig entzünden; sein Dampf brennt mit grünlicher Flamme. Durch eine wässrige Lösung von Kali oder Natron wird es nur langsam verändert; im Alkohol gelöst wird es aber durch diese Alkalien schnell zersetzt.

Amyljodür.

Syn.: Jodamyl, jodwasserstoffsaurer Amyläther.

Zusammensetzung: $C_{10}H_{11}J$.

§ 1099. Product[2]) der Einwirkung zwischen Amyloxydhydrat und Jodwasserstoffsäure im Augenblicke des Entstehens.

1) Cahours (1838), Ann. de Chim. et de Phys. LXX. p. 98; Journ. für prakt Chem. XVII. p. 223; XXII. p. 173.

2) Cahours (1838), a. a. O.; Frankland (1850), Ann. der Chem. und

Cahours bedient sich zur Darstellung des Amyljodürs folgender Methode: 8 Th. Jod, 15 Th. Amylalkohol und 1 Th. Phosphor lässt man bei niederer Temperatur auf einander einwirken und unterwirft hierauf das Gemenge der Destillation. Das Destillat wird wiederholt mit Wasser gewaschen, über geschmolzenem Chlorcalcium digerirt und hierauf 2 oder 3 Mal rectificirt.

Frankland modificirt vorstehendes Verfahren auf folgende Weise: Man trägt nach und nach 4 Th. Jod in 7 Th. reines Kartoffelfuselöl ein, und fügt zwischen jedem neuen Zusatz von Jod ein Stück Phosphor so lange hinzu, bis die Flüssigkeit ganz farblos geworden ist. Das Product hat eine ölartige Consistenz und stösst an der Luft Dämpfe von Jodwasserstoffsäure aus. Durch Destillation desselben erhält man eine farblose, viel Jodwasserstoffsäure und unverändertes Fuselöl enthaltende Flüssigkeit, in der Retorte bleibt eine nicht flüchtige, dicke, ölartige Flüssigkeit, welche in Wasser unlöslich ist und stark sauer reagirt. Das Destillat wird mit wenig Wasser gewaschen und nach 24stündigem Trocknen über Chlorcalcium rectificirt. Es fängt bei 120° an zu sieden; der Siedepunkt steigt aber dann auf 146°, bei welcher Temperatur das letzte Dritttheil der Flüssigkeit übergeht, welches, als das reinste Product, für sich aufgefangen wird. Wenn durch das Waschen mit Wasser die Jodwasserstoffsäure nicht vollkommen entfernt worden ist, wird die Flüssigkeit bei dieser Rectification gewöhnlich durch freies Jod violett; diese Färbung lässt sich aber durch Rectification über Quecksilber leicht entfernen.

A. Grimm giebt zur Darstellung des Amyljodürs folgende Vorschrift: 250 Gr. vollkommen reines Amylalkohol werden mit 320 Gr. Jod und einer kleinen Quantität Phosphor zusammengebracht und dabei folgendergestalt verfahren: Dem Amylalkohol werden in einem Kolben, den die Flüssigkeit zu $^2/_3$ anfüllt, 4—5 Proc. Wasser zugesetzt und sodann mit Jod gesättigt. Hierauf giesst man diese Lösung in ein anderes Gefäss, erwärmt sie im Wasserbade bis etwa auf 50° und fügt ungefähr 7—8 Gr. Phosphor hinzu. Man schüttelt jetzt bis zur Entfärbung. Die entfärbte Flüssigkeit wird in den ersten

---

Pharm. LXXIV. p. 41; Pharm. Centralbl. 1850 p. 517, 529; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1850 p. 478; Arno Grimm (1854), Journ. für prakt. Chem. LXII. p. 385; Pharm. Centralbl. 1854 p. 819.

Kolben zurückgegossen, abermals mit Jod gesättigt, hierauf wieder mit dem Phosphor in dem anderen Kolben geschüttelt und in der Weise fortgefahren, bis die angegebene Quantität Jod consumirt ist. Die dadurch erhaltene, stark rauchende Flüssigkeit wird nach 24 stündigem Stehen destillirt. Das Destillat schüttelt man mit Wasser und setzt zu demselben Jod in kleinen Mengen so lange, als dessen Farbe noch verschwindet. Die sich am Boden ausscheidende schwerere Flüssigkeit wird nochmals destillirt, das Destillat wie vorher mit Wasser gewaschen und dann über Chlorcalcium getrocknet. Das zum dritten Male über Chlorcalcium destillirte und bei 130° zu sieden anfangende Product wird vom beigemengten Amylalkohol durch fractionirte Destillation getrennt, indem man das bei 149° Uebergehende für sich auffängt.

Das Amyljodür ist eine farblose Flüssigkeit von 1,493 spec. Gewicht bei 20° (A. Grimm; 1,511 Frankland), das Licht stark brechend, von schwach ätherartigem Geruche und brennendem Geschmacke.

Es siedet bei 146° bei 750 Millim. Druck (Frankland; bei 149° A. Grimm). Seine Dampfdichte = 6,675. Am Sonnenlichte färbt es sich etwas.

Es ist in Wasser gänzlich unlöslich, schwer löslich in wasserhaltigem Weingeist; mit absolutem Alkohol und Aether ist es in jedem Verhältnisse mischbar.

Mit einem brennenden Körper zusammengebracht, entzündet es sich nicht, wenn man es aber bis zum Sieden erhitzt, so brennt sein Dampf mit purpurfarbener Flamme.

Durch wässrige Kalilösung wird es in der Siedehitze nur langsam angegriffen, durch weingeistige siedende Kalilösung aber schnell zersetzt; beim Erkalten erhält man Krystalle von Jodkalium.

In einer zugeschmolzenen Röhre bei etwa 180° der Einwirkung von Zink ausgesetzt, wird das Amyljodür nur schwierig zersetzt; wendet man aber anstatt des Zinkes Zinkamalgam an, so geht die Zersetzung sehr rasch bei etwa 160° vor sich. Die Producte bestehen aus einer Verbindung von Zink-Amyl mit Zinkjodür ($C_{10}H_{11}Zn, ZnJ$) und in einer Flüssigkeit, aus Amyl, Amylhydrür und Amylen bestehend.

$$C_{10}H_{11}J + Zn_2 = C_{10}H_{11}Zn, ZnJ.$$
$$2\,C_{10}H_{11}J + Zn_2 = C_{20}H_{22} + 2\,ZnJ.$$
$$\underbrace{C_{20}H_{22}}_{\text{Amyl.}} = \underbrace{C_{10}H_{12}}_{\text{Amylhydrür.}} + \underbrace{C_{10}H_{10}}_{\text{Amylen.}}$$

Bei der Einwirkung von Amyljodür auf Zinnnatrium bilden sich nach A. Grimm fünf verschiedene Verbindungen des Amyls mit dem Zinn, welchen Grimm folgende Formeln giebt:

$$C_{10}H_{11}Sn_2;\ C_{10}H_{11}Sn;\ 2\,C_{10}H_{11}, 2\,Sn;\ 3\,C_{10}H_{11}, 2\,Sn;$$
$$4\,C_{10}H_{11}, 2\,Sn;$$

(vergl. § 1118).

Durch Zinn allein wird das Amyljodür bei 180° nicht zersetzt, bei 220 oder 240° wird es dagegen schnell angegriffen.

Kalium greift das Amyljodür sehr lebhaft an; es bildet sich Jodkalium, Amyl, Amylhydrür und Amylen.

Stickstoffverbindungen des Amyls.

Syn.: Amyl-Ammoniak, Amyl-Amide.

§ 1100. Diese mit den Methyl- und Aethyl-Ammoniaken homologen Verbindungen sind vollständig charakterisirte Basen, deren Salze Ammoniumverbindungen entsprechen, in welchen 1, 2, 3 oder 4 Atome Wasserstoff durch eben so viele Atome *Amyl* $C_{10}H_{11}$ ersetzt worden sind. Im isolirten Zustande entsprechen drei dieser Basen dem Typus Ammoniak; die vierte Base entspricht dem Ammoniumoxydhydrat.

Man kennt auch mehrere ähnliche Basen, welche ausser Amyl auch Methyl C_2H_3 und Aethyl C_4H_5 an der Stelle des Wasserstoffes enthalten.

Die Zusammensetzung dieser Basen im freien Zustande ist folgende:

Amylamin $C_{10}H_{13}N = N\begin{cases}C_{10}H_{11}\\H\\H,\end{cases}$

Diamylamin $C_{20}H_{23}N = N\begin{cases}C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\\H,\end{cases}$

Triamylamin $C_{30}H_{33}N = N\begin{cases}C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11},\end{cases}$

Methyl-Aethyl-Amylamin $C_{16}H_{19}N = N\left\{\begin{array}{l} C_{10}H_{11} \\ C_2\ H_3 \\ C_4\ H_5, \end{array}\right.$

Diäthyl-Amylamin $C_{18}H_{21}N = N\left\{\begin{array}{l} C_{10}H_{11} \\ C_4\ H_5 \\ C_4\ H_5, \end{array}\right.$

Tetramyl-Ammoniumoxydhydrat $C_{40}H_{44}NO_2 = N\left\{\begin{array}{l} C_{10}H_{11} \\ C_{10}H_{11} \\ C_{10}H_{11} \\ C_{10}H_{11}.O \\ \quad HO, \end{array}\right.$

Methyl-Diäthyl-Amylammoniumhydrat $C_{20}H_{25}NO_2 = N\left\{\begin{array}{l} C_{10}H_{11} \\ C_2\ H_3 \\ C_4\ H_5 \\ C_4\ H_5.O \\ \quad HO, \end{array}\right.$

Amyl-Triäthyl-Ammoniumoxydhydrat $C_{22}H_{27}NO_2 = N\left\{\begin{array}{l} C_{10}H_{11} \\ C_4\ H_5 \\ C_4\ H_5 \\ C_4\ H_5.O \\ \quad HO. \end{array}\right.$

§ 1101. Amylamin [1]), Amyl-Ammoniak, Amyliak, Amylamid, $C_{10}H_{13}N = N(C_{10}H_{11})H_2$. Diese Base bildet sich bei der Einwirkung von Kali auf cyansaures Amyloxyd (§ 218) und auf Amyl-Harnstoff (§ 236):

$$\underbrace{C_{10}H_{11}NO_2}_{\text{Cyansaures Amyloxyd.}} + 2(KO, HO) = C_2O_4, 2KO + \underbrace{C_{10}H_{13}N}_{\text{Amylamin.}}$$

$$\underbrace{C_{12}H_{14}N_2O_2}_{\text{Amyl-Harnstoff.}} + 2(KO, HO) = C_2O_4, 2KO + \underbrace{C_{10}H_{13}N}_{\text{Amylamin.}} + NH_3.$$

In kleiner Menge bildet es sich auch bei der Einwirkung von Amyljodür auf Ammoniak.

Endlich entsteht es beim Erhitzen von amyl-schwefelsaurem

1) Wurtz (1849), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXX. p. 491; Ann. der Chem. und Pharm. LXXVI. p. 317; Journ. für prakt. Chem. LII. p. 235; Pharm. Centralbl. 1849 p. 853; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1849 p. 395; 1850 p. 451; Hofmann, Ann. der Chem. und Pharm. LXXV. p. 364; LXXIX. p. 20; Brazier und Gossleth, ibid. XXXV. p. 252; Berthelot, Compt. rend. XXXVI. p. 1098; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVII. p. 372; Journ. für prakt. Chem. LIX. p. 508; Pharm. Centralbl. 1853 p. 491; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1853 p. 467

Kalk mit weingeistiger Ammoniaklösung in verschlossenen Röhren bis auf 250°:

$$\underbrace{2(C_{10}H_{11}CaS_2O_8}_{\text{Amyl-schwefel-saurer Kalk.}} + NH_3) = \underbrace{2(C_{10}H_{13}N, HO, SO_3)}_{\text{Schwefelsaures Amylamin.}} + 2(SO_3, CaO).$$

so wie beim Erhitzen von Amylsulfhydrat mit weissem Quecksilberpräcipitat (Wagner).

Um das Amylamin rein darzustellen, zersetzt man das salzsaure Amylamin mit Kalk in einem Destillirapparate und rectificirt es darauf über Aetzkali oder Aetzbaryt.

Das reine Amylamin ist eine leicht bewegliche, vollkommen wasserhelle Flüssigkeit, deren Geruch zugleich an den des Ammoniaks und der Amylverbindungen erinnert. Es ist ausserordentlich ätzend. Bei 18° beträgt sein spec. Gewicht 0,7503. Es siedet bei 95°. Wird es in die Nähe eines brennenden Körpers gebracht, so entzündet es sich und brennt mit leuchtender Flamme. Aus der Luft zieht es Kohlensäure an und die Wände des Gefässes, in welchem man das Amylamin aufbewahrt, überziehen sich mit einem krystallinischen Ueberzuge von kohlensaurem Amylamin.

Es mengt sich mit Wasser in allen Verhältnissen. Die so erhaltene Lösung fällt alle Metallsalze, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist:

Reactionen des Amylamins.

Salze der (des)	*Niederschlag.*	*Farbe.*	*Mit überschüssigem Amylamin.*
Thonerde	Niederschlag	Weiss	Unlöslich.
Talkerde	Flockiger Niederschlag	Weiss	
Chromoxyd	Niederschlag	Grün	
Eisenoxyd	Niederschlag	Gelbbraun	
Uranoxyd	Flockiger Niederschlag	Zeisiggrün	
Nickeloxydul	Niederschlag	Apfelgrün	
Kobaltoxydul	Niederschlag	—	
Zinkoxyd	Gallertartiger Nieder.	Weiss	
Manganoxydul	Niederschlag	Weiss, an der Luft sich bräunend	
Kupferoxyd	Niederschlag	Bläulichweiss	Löslich zu einer blauen Flüssigkeit.

Salze der (des)	Niederschlag.	Farbe.	Mit überschüssigem Amylamin.
Silberoxyd	Flockiger Niederschlag	Hellbraun	
Salpet. Quecksilberoxydul	Niederschlag	Schwarzbraun	
Quecksilberchlorid	Niederschlag	Weiss	
Essigs. Bleioxyd	Kein Niederschlag	Weiss	Unlöslich.
Salpetersaures Bleioxyd	Niederschlag	Weiss	
Kadmiumoxyd	Niederschlag	Weiss	
Wismuthoxyd	Niederschlag	Weiss	
Zinnchlorür	Niederschlag	Weiss	
Antimonchlorür	Niederschlag	Weiss	
Goldchlorid	Niederschlag, der an den Wänden des Gefässes anhaftet	Gelbbraun	Im grossen Ueberschuss beim Erwärmen löslich
Platinchlorid	Niederschlag, der aus Schuppen besteht.	Hellgelb.	Im Wasser löslich.

Brom bildet mit Amylamin bromwasserstoffsaures Amylamin und unlösliche Tröpfchen von gebranntem Amylamin.

Sättigt man Amylamin mit Salzsäure und lässt die Flüssigkeit in eine warme Lösung von salpetrigsaurem Kali fallen, so entwickelt sich Stickstoff und es destillirt salpetrigsaures Amyloxyd über; zugleich bilden sich leicht schmelzbare, fettähnliche Blättchen, die noch nicht untersucht wurden.

Das Amylamin erhitzt sich mit oxalsaurem Aethyloxyd zusammengebracht und bildet einen krystallisirten Körper, welcher wahrscheinlich Diamyl-Oxamid (§ 157) ist. Bei der Reaction von Schwefelkohlenstoff auf Amylamin bildet sich ein krystallinischer Körper [1]), welcher möglicherweise $C_{12} H_{13} N S_4$ (Thialdin?) ist, denn:

$$\underbrace{C_{10} H_{13} N}_{\text{Amylamin.}} + C_2 S_4 = \underbrace{C_{12} H_{13} N S_4}_{\text{Thialdin.}}.$$

Es wäre von grossem Interesse, diese Reaction weiter zu verfolgen und auf das Aethylamin etc. auszudehnen.

§ 1102. Amylaminsalze. Diese Salze werden direct dargestellt.

---

1) R. Wagner (1854), Journ. für prakt. Chem. LXI. p. 505.

Das salzsaure Amylamin, $C_{10}H_{13}N, HCl$ bildet weisse, fettig anzufühlende Schuppen, die ziemlich löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol sind. Dieses Salz zerfliesst an der Luft nicht.

Um dieses Salz darzustellen, destillirt man das Product der Destillation von cyansaurem und amyl-schwefelsaurem Kali mit concentrirter Kalilauge. Das in dem ersten Destillat enthaltene cyansaure und cyanursaure Amyloxyd zersetzt sich bei der Destillation mit Kali in Amylamin und in kohlensaures Kali. Die Zersetzung des cyanursauren Amyloxydes ist weit schwieriger als die der cyansauren Verbindung; sie geht nur dann vor sich, wenn alles Wasser überdestillirt ist und das Kali als geschmolzenes Kalihydrat vorhanden ist. Nach beendigter Reaction findet man in der Vorlage eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, die zuweilen aus zwei Schichten besteht, aus welchen durch Sättigen mit Salzsäure das Amylamin gewonnen wird. Man filtrirt und dampft im Wasserbade ab.

Das chlorplatinsaure Amylamin, $C_{10}H_{13}N, HCl, PtCl_2$ krystallisirt beim Erkalten seiner siedenden Lösung in schönen goldgelben Blättchen. Es bildet sich, wenn man concentrirte Lösungen von Platinchlorid und salzsaurem Amylamin mit einander mengt. Da dasselbe in Wasser ziemlich löslich ist, so ist es anzurathen, zu dem Gemenge etwas Alkohol zu setzen.

Das bromwasserstoffsaure Amylamin ist ein nicht zerfliessliches Salz. Es schmilzt bei sehr hoher Temperatur und giebt weisse entzündliche Dämpfe von sich. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Aether, welcher es aus der alkoholischen Lösung in perlmutterglänzenden Blättchen fällt.

Das kohlensaure Amylamin ist der krystallinische Ueberzug, der sich auf dem Amylamin bei Zutritt der Luft bildet.

Schwefelsaures Thonerde-Amylamin, Amylaminalaun, $Al_2O_3, 3SO_3 + C_{10}H_{13}N, SO_3 + 24$ Aq. Nach von Alth[1]) erhält man beim Zusammenbringen von saurer schwefelsaurer Thon-

1) v. Alth (1854), Ann. der Chem. und Pharm. XCI. p. 174; Journ. für prakt. Chem. LXIII. p. 148; v. Alth stellte auch den *Methylaminalaun* und in Gemeinschaft mit Stenner und Kamner den *Aethylaminalaun* dar. Die Zusammensetzung und die Form beider Alaune entspricht der des gewöhnlichen Alauns.

erde mit Amylamin kleine Oktaëder, deren Krystallform mit der der übrigen Alaune vollkommen übereinstimmt.

§ 1103. Diamylamin[1], $C_{20}H_{23}N = N(C_{10}H_{11})_2H$. Ein Gemenge von Amylamin und Amylbromür verwandelt sich bei 100° schnell in eine weisse Krystallmasse, aus bromwasserstoffsaurem Diamylin bestehend. In der Kälte findet die Reaction nur langsam statt.

Das Diamylamin ist ein leichtes, in Wasser wenig, jedoch hinlänglich lösliches Oel, um demselben eine alkalische Reaction mitzutheilen. Sein Geruch ist aromatisch und erinnert an Amylamin; sein Geschmack ist scharf; es siedet bei ungefähr 170°.

Die *Diamylaminsalze* krystallisiren leicht, sind im Allgemeinen wenig löslich in kaltem Wasser und können aus siedendem Wasser krystallisirt erhalten werden.

Das *salzsaure Salz*, $C_{20}H_{23}N, HCl$ ist fast unlöslich in kaltem Wasser.

Das *chlorplatinsaure Salz* fällt gewöhnlich in Gestalt eines Oeles, welches nach einiger Zeit fest wird.

§ 1104. Triamylamin[2], $C_{30}H_{33}N = N(C_{10}H_{11})_3$. Diese Base wird vermittelst des Diamylamins durch dasselbe Verfahren, durch welches man das Diamylamin aus dem Amylamin darstellt, erhalten. Man stellt es bequem durch Destillation des Tetramyl-Ammoniumoxydhydrates dar.

Die Eigenschaften des Triamylamins sind denen des Diamylamins ähnlich. Es siedet bei 257°. Durch Amyljodür wird es in Tetramylammoniumjodür (§ 1107) verwandelt.

Das *salzsaure Salz*, $C_{30}H_{33}N, HCl$ wird als perlmutterglänzende krystallinische Masse erhalten, wenn man Triamylamin mit concentrirter Salzsäure zusammenbringt.

Das *chlorplatinsaure Salz*, $C_{30}H_{33}N, HCl, PtCl_2$ fällt als zähe Masse, die nach und nach zu Krystallen erstarrt.

§ 1105. Methyl-Aethyl-Amylamin[3]. Diese Base bildet sich bei der Einwirkung der Wärme auf Methyl-Diäthyl-Amyl-Ammoniumoxydhydrat. Es ist ein farbloses, durchsichtiges Oel von an-

1) Hofmann (1851), Ann. der Chem. und Pharm. LXXIX. p. 20.
2) Hofmann (1851), a. a. O.
3) Hofmann (1851), a. a. O.

genehm aromatischem Geruche und analogem Geschmacke. Es ist etwas löslicher in Wasser als das Diäthyl-Amylamin und ertheilt dem Wasser eine stärkere alkalische Reaction. Es siedet bei 135°.

Das Methyl-Aethyl-Amylamin löst sich langsam in Säuren auf und bildet mit denselben Salze.

Das *chlorplatinsaure Salz*, $N(C_2H_3)(C_4H_5)(C_{10}H_{11}), HCl, PtCl_2$ schlägt sich aus concentrirten Lösungen gewöhnlich in orangegelben Oeltröpfchen nieder, die beim Erkalten zu prächtigen Nadeln erstarren.

§ 1106. **Diäthyl-Amylamin**[1], $C_{18}H_{21}N = N(C_{10}H_{11})(C_4H_5)_2$. Diese Base bildet sich bei der Einwirkung der Wärme auf Amyl-Triäthyl-Ammoniumoxydhydrat (§ 1109). Es ist ein Oel, leichter als Wasser, von eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruch und ähnlichem, etwas bitterem Geschmack. Es löst sich sehr wenig in Wasser, ertheilt jedoch demselben eine alkalische Reaction. Es siedet constant bei 154°.

Durch Jodmethyl wird es lebhaft zersetzt und in Methyl-Amyl-Diäthyl-Ammoniumjodür verwandelt.

Das *salzsaure*, *schwefelsaure*, *salpetersaure* und *oxalsaure Salz* sind krystallisirbare, aber zerfliessliche Salze.

Das *chlorplatinsaure Salz*, $N(C_{10}H_{11})(C_4H_5)_2, HCl, PtCl_2$ wird beim Abdampfen eines Gemenges von Platinchlorid und salzsaurem Diäthyl-Amylamin in schönen orangegelben Nadeln erhalten.

§ 1107. **Tetramyl-Ammoniumverbindungen**[2]. Wenn man ein Gemenge von Triamylamin und Amyljodür drei bis vier Tage lang sieden lässt, so erhält man beim Erkalten Krystalle von Tetramyl-Ammoniumjodür. Dasselbe Product erhält man durch Kochen von starkem Ammoniak mit überschüssigem Amyljodür; die Reaction ist aber eine sehr langsame und selbst nach dreiwöchentlichem Sieden noch nicht beendigt. Um das Product zu reinigen, destillirt man es zuerst für sich, um das überschüssige Amyljodür zu verjagen, sodann mit etwas Kali, um das Ammoniak und die Amyl-Ammoniake auszutreiben. Das Tetramyl-Ammoniumjodür bleibt als Oel zurück, welches beim Erkalten zu einer stearinähnlichen Masse erstarrt; ein kleiner Theil des nämlichen Salzes ist in der wässrigen Flüssig-

---

1) Hofmann (1851), a. a. O.

2) Hofmann (1851), a. a. O.

keit aufgelöst und krystallisirt beim Erkälten in fettglänzenden Schuppen.

Tetramyl-Ammoniumoxydhydrat, $C_{40}H_{45}NO_2 = N(C_{10}H_{11})_4O, HO$ erhält man durch vorstehende Jodverbindung mit Silberoxyd; es bildet sich dadurch eine sehr bitter schmeckende Flüssigkeit. Auf Zusatz von Wasser zu dieser Flüssigkeit scheidet sich das Tetramyl-Ammoniumoxydhydrat in Gestalt eines Oeles aus. Letzteres erstarrt, wenn man die Lösung stark abdampft, zu oft sehr langen, wenig zerfliesslichen Krystallen, welche nur langsam Kohlensäure aus der Luft anziehen. Diese Krystalle sind mit Wasser verbundenes Tetramyl-Ammoniumoxydhydrat; beim Erhitzen schmelzen sie in ihrem Krystallwasser und geben beim Abdampfen eine zähe, durchscheinende Masse von Tetramyl-Ammoniumoxydhydrat.

Diese Substanz ist leicht zerfliesslich. Bei der Destillation zerfällt sie in Triamylamin, Amylen und Wasser:

$$\underbrace{N(C_{10}H_{11})_4O,\ HO}_{\text{Tetramyl-Ammonium-oxydhydrat.}} = \underbrace{N(C_{10}H_{11})_3}_{\text{Triamylamin.}} + \underbrace{C_{10}H_{10}}_{\text{Amylen.}} + 2\,HO.$$

Diese Zersetzung geht schon zum Theil vor sich, wenn man Tetramyl-Ammoniumoxydhydrat im Wasserbade erhitzt.

Die Tetramyl-Ammoniumoxydsalze krystallisiren im Allgemeinen deutlich.

Das *Chlorür* krystallisirt in zerfliesslichen Schuppen, welche den Palmblättern ähnlich sind.

Das *chlorplatinsaure Salz*, $N(C_{10}H_{11})_4Cl, PtCl_2$ ist ein blassgelber käsiger Niederschlag, welcher nach und nach zu schönen orangegelben Nadeln erstarrt.

Das *Jodür*, $N(C_{10}H_{11})_4J$ krystallisirt in Schuppen, die sich wenig in Wasser lösen und bitter schmecken; ihre Lösung wird durch Alkalien krystallinisch gefällt.

Das *schwefelsaure Salz* krystallisirt in langen Fäden.

Das *salpetersaure Salz* bildet Nadeln.

Das *oxalsaure Salz* bildet deutliche, bitter schmeckende und zerfliessliche Schuppen.

§ 1108. **Methyl-Diäthyl-Amylammoniumverbindungen**[1]. Die Einwirkung von Methyljodür auf Diäthyl-Amylamin

1) Hofmann (1851), a. a. O.

ist so heftig, dass man beide Körper nur allmälig mit einander mischen darf, um ein Umherschleudern derselben zu vermeiden; es ist auch wegen des niederen Siedepunktes des Methyljodürs passend, die Einwirkung in einer mit Kühlapparat versehenen Vorlage vor sich gehen zu lassen. Beim Erkalten erstarrt das Gemenge zu einer farblosen, schönen Krystallmasse, welche aus Methyl-Diäthyl-Amylammoniumjodür besteht.

Das *Hydrat*, durch die Einwirkung von Silberoxyd auf das vorstehende Jodür entstanden, ist eine stark alkalisch reagirende, in Wasser leicht lösliche Base. Bei der Destillation zersetzt es sich in Methyl-Aethyl-Amylamin, Aethylengas und Wasser:

$$\underbrace{N(C_2H_3)(C_4H_5)_2(C_{10}H_{11})O, HO}_{\text{Methyl-Diäthyl-Amylammoniumoxydhydrat.}}$$

$$= \underbrace{N(C_2H_3)(C_4H_5)(C_{10}H_{11})}_{\text{Methyl-Aethyl-Amylamin}} + \underbrace{C_4H_4}_{\text{Aethylen.}} + 2HO.$$

Das *Chlorür*, *salpetersaure* und *schwefelsaure Salz* sind krystallisirbare Salze.

Das *chlorplatinsaure Salz* $N(C_2H_3)(C_4H_5)_2(C_{10}H_{11})Cl, PtCl_2$ ist ein schönes Salz, welches man mit Platinchlorid erhält.

Das *Jodür* ist leicht löslich in Wasser; aus seiner sehr bitteren Lösung werden durch Alkalien Oeltropfen niedergeschlagen, die nur mit der Zeit erstarren.

§ 1109. Amyl-Triäthyl-Ammoniumverbindungen[1]). Man erhält das Amyl-Triäthyl-Ammoniumjodür, indem man in einer verschlossenen Röhre ein Gemenge von Amyljodür und Triäthylamin einige Tage lang im Wasserbade erwärmt.

Das *Amyl-Triäthyl-Ammoniumoxydhydrat* entsteht beim Behandeln dieses Jodür mit Silberoxyd; man erhält so eine alkalische, äusserst bittere Flüssigkeit, welche beim Abdampfen syrupdick wird. Bei der Destillation giebt sie Diäthyl-Amylamin, Aethylengas und Wasser:

$$\underbrace{N(C_{10}H_{11})(C_4H_5)_3O, HO}_{\text{Amyl-Triäthyl-Ammoniumoxydhydrat.}} = \underbrace{N(C_{10}H_{11})(C_4H_5)}_{\text{Diäthyl-Amylamin.}} + \underbrace{C_4H_4}_{\text{Aethylen.}} + 2HO.$$

Das *Chlorür* bildet leicht zerfliessliche Schuppen.

---

1) Hofmann (1851), a. a. O.

Das *chlorplatinsaure Salz*, $N(C_{10}H_{11})(C_4H_5)_3Cl, PtCl_2$ wird durch Platinchlorid und eine Lösung des vorstehenden Salzes nicht gefällt, wenn die Flüssigkeiten nicht ausserordentlich concentrirt sind; einmal entstanden, ist es weit weniger löslich. Aus einer wässrigen siedenden Lösung krystallisirt es in hellgelben oder orangegelben Nadeln.

Das *Jodür*, $N(C_{10}H_{11})(C_4H_5)_3J$ bildet schöne, fettig anzufühlende Krystalle, die sich in Wasser und Alkohol leicht, nicht in Aether lösen. Die Lösung besitzt den bitteren Geschmack des Chinins. Auf Zusatz von Aetzkali oder kohlensaurem Kali, scheidet sich das Jodür als Oel aus, welches schnell zu glänzenden Nadeln erstarrt.

Das *schwefelsaure Salz* ist ein gummiartiges Salz.

Das *salpetersaure Salz* bildet harte Nadeln von kühlendem Geschmack.

Das *oxalsaure Salz* trocknet zu einer gummiartigen Masse ein.

Salpetrigsaures Amyloxyd.

Syn.: Salpetrigsaurer Fuseläther.

Zusammensetzung: $C_{10}H_{11}NO_4 = C_{10}H_{11}O, NO_3$.

§ 1110. Dieser Aether[1]) bildet sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Amylalkohol und auf Amylamin. Man erhält ihn, indem man einen Strom salpetrige Dämpfe, die man aus Salpetersäure und Stärkmehl erzeugt, in mittels eines Wasserbades erhitzten Amylalkohol leitet.

Nach einem anderen Verfahren behandelt man Amylalkohol mit Salpetersäure. In der Kälte findet keine Einwirkung statt, so wie man aber die Temperatur erhöht, bis einige Gasblasen sich zu entwickeln anfangen, so geht die Reaction ohne weiteres Erwärmen vor sich; man muss selbst das Feuer schnell entfernen und mit kaltem Wasser abkühlen. In der Vorlage, die gleichfalls abgekühlt werden muss, condensirt sich eine ölartige Flüssigkeit, welche Amylalkohol, Blausäure und salpetrigsaures Amyloxyd enthält. Indem man die unter 100° siedenden Antheile dieser Flüssigkeit mit Kali behandelt,

---

1) Balard (1844), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XII. p. 318; Rieckher, Jahrbuch für prakt. Chem. XIV. p. 1.

zersetzt man die darin enthaltene Blausäure, es entwickelt sich Ammoniak, und das bei 96° Ueberdestillirende ist salpetrigsaures Amyloxyd, auf welches das Kali nur sehr langsam einwirkt.

Wenn man fortfährt zu destilliren, so steigt das Thermometer bis auf 145—146° und das Product enthält alsdann salpetersaures Amyloxyd (Hofmann).

Das salpetrigsaure Amyloxyd ist eine etwas gelb gefärbte Flüssigkeit von 0,877 spec. Gew. Es siedet bei 96° (Balard; bei 91° Rickher); seine Farbe wird bei gesteigerter Temperatur dunkler und nimmt beim Erkalten die frühere Färbung an. Sein Dampf ist etwas röthlich gefärbt; seine Dampfdichte = 4,03.

Durch Kali wird es langsam zersetzt; bei Anwendung von weingeistiger Kalilösung findet die Zersetzung schneller statt; nach einiger Zeit findet sich salpetrigsaures Kali darin. Tropfenweise auf schmelzendes Kali gebracht, bildet es valeriansaures Kali.

Mit Bleisuperoxyd und salpetrigsaurem Amyloxyd erhält man beim Erwärmen salpetersaures und salpetrigsaures Bleioxyd, so wie Amyloxydhydrat.

Salpetersaures Amyloxyd.

Syn.: Salpetersaurer Fuseläther.

Zusammensetzung: $C_{10}H_{11}NO_6 = C_{10}H_{11}O, NO_5$.

§ 1111. Es bildet sich [1]) bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Amyloxydhydrat.

Man bringt in eine Retorte 30 Gr. concentrirter und 10 Gr. gewöhnlicher Salpetersäure, setzt darauf 10 Gr. salpetersauren Harnstoff hinzu und schüttelt von Zeit zu Zeit während 10 Minuten. Man giesst dann 40 Gr. Amylalkohol hinzu und erhitzt allmälig (operirt man mit grösseren Quantitäten, so ist die Einwirkung zu stürmisch und man erhält wenig oder gar kein Product). Die Producte verdichten sich in der mit kaltem Wasser umgebenen Vorlage. Gegen das

1) Rieckher (1847), Jahrbuch für prakt. Chem. XIV. p. 1; Ann. der Chem. und Pharm. LXIV. p. 336; W. Hofmann (1848), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXIII. p. 374; Journ. für prakt. Chem. XLV. p. 358; Ann. der Chem. und Pharm. LXVIII. p. 332; Pharm. Centralbl. 1848 p. 621; Liebig und Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 699.

Ende der Destillation findet man in der Vorlage zwei verschiedene Schichten; man schüttelt dieselben mit Wasser und lässt sie von Neuem sich bilden. Die untere Schicht wird darauf mit Hülfe eines Trichters und die obere mit Hülfe einer Pipette getrennt. Letztere wird in eine Retorte gebracht und destillirt. Der Siedepunkt ist anfänglich bei 110°; wenn das Thermometer 148° zeigt, so bleibt der Siedepunkt constant; die Vorlage wird gewechselt und nur das von jetzt an übergehende Product gesammelt. Letzteres wird noch 1 — 2 Mal destillirt und dabei stets die Flüssigkeiten abgeschieden, deren Siedepunkt unter 148° liegt.

Das salpetersaure Amyloxyd ist eine ölige farblose Flüssigkeit von 0,994 spec. Gew. bei 10°, die eigenthümlich nach Wanzen riecht und süss und brennend, hintennach sehr unangenehm schmeckt. Es siedet bei 148° (Hofmann; bei 137° Rieckher), verdampft aber nicht ohne Zersetzung und bewirkt zuweilen, wenn sein Dampf zu stark erhitzt wird, lebhafte Explosionen. Es löst sich in Aether und Alkohol auf; durch Wasser wird es aus der weingeistigen Lösung gefällt. Es verbrennt mit weisser, schwach grüngesäumter Flamme.

Durch weingeistige Kalilösung wird es in salpetersaures Kali und in Amyloxydhydrat verwandelt.

Borsaures Amyloxyd.

Syn.: Borsaurer Fuseläther.

Zusammensetzung: $C_{30} H_{33} B O_6 = 3 C_{10} H_{11} O. BO_3$.

§ 1112. Product[1]) der Einwirkung von Chlorbor auf Amyloxydhydrat[1]). Wenn man Chlorbor in Fuselöl leitet, so trennt sich die Flüssigkeit bald in zwei Schichten und zugleich beginnt Salzsäure sich zu entwickeln. Indem man die obere Schicht abhebt und destillirt, und die Producte fractionirt, sieht man fast die Gesammtmenge der Flüssigkeit zwischen 260 und 280° übergehen. Das Product wird nochmals rectificirt.

Es ist ein farbloses Oel von 0,870 spec. Gew. bei 0°, das schwach nach Fuselöl riecht. Es siedet zwischen 270 und 275°; seine Dampfdichte wurde gefunden 10,55 (die Theorie verlangt 9,45).

---

1) Ebelmen und Bouquet (1846), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XVII. p. 61; Journ. für prakt. Chem. XXXVIII. p. 219.

Mit Wasser zersetzt es sich in Borsäure und Fuselöl; durch flüssiges Ammoniak wird es ebenfalls zersetzt. Es brennt mit weisser grüngesäumter Flamme unter Verbreitung von Borsäurenebeln.

Wenn man nach Ebelmen[1]) Fuselöl mit geschmolzener Borsäure mischt, so nimmt dieselbe beträchtlich an Volumen zu. Wendet man auf 2 Th. Oel 1 Th. Säure an, so geht bei der Destillation zwischen 130 und 140° nichts über. Behandelt man das, was in der Retorte bleibt, mit wasserfreiem Aether, dampft man hierauf die ätherische Lösung ab und erhitzt den Rückstand bis auf 250—270°, so erhält man einen eigenthümlichen Aether ähnlich demjenigen, welchen der Alkohol unter gleichen Umständen liefert. Dieses Product ist bei 20° zähe und lässt sich in lange Fäden ausziehen, wie erweichtes Glas. Es ist durchscheinend und gelblich, sein Geruch ist dem des Fuselöls gleich; sein Geschmack ist brennend. Durch Wasser und durch feuchte Luft wird es in Borsäure und in Fuselöl zersetzt. Bis auf 300° erhitzt, bleibt es unverändert; über dieser Temperatur verbreitet es an der Luft weisse Nebel, bläht sich dann auf und hinterlässt geschmolzene Borsäure. Es brennt mit grüner Flamme, eben so brennt auch Fuselöl, das über wasserfreie Borsäure destillirt worden ist. Ebelmen giebt diesem Aether die Formel ($C_{10}H_{11}O$, $2BO_3$) entsprechend der Formel des wasserfreien Borax ($NaO, 2BO_3$).

Kieselsaures Amyloxyd[2]).

Zusammensetzung: $C_{40}H_{44}Si_4O_8 = 4\,(C_{10}H_{11}O,\ SiO)$.

§ 1113. Product der Einwirkung von Siliciumchlorür auf Amylalkohol.

Wenn man Chlorsilicium und Kartoffelfuselöl auf einander einwirken lässt, so findet reichliche Entwickelung von salzsaurem Gas und Temperaturerniedrigung statt. Fährt man fort, das Chlorür in das Oel zu giessen, so steigert sich die Temperatur, während zugleich die Gasentwickelung weit schwächer wird. Unterwirft man das Gemenge in einer mit Thermometer versehenen Retorte der Destil-

1) Ebelmen (1846), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XVI. p. 139; Ann. der Chem. und Pharm. LVII. p. 329; Journ. für prakt. Chem. XXXVII. p. 355.

2) Ebelmen (1846), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XVI. p. 155; Ann. der Chem. u. Pharm. LVII. p. 344; Journ. für prakt. Chem. XXXVII. p. 367.

lation, so geht noch viel Salzsäure fort. Sodann destillirt das überschüssige Amyloxydhydrat über. Sobald die Temperatur 300° erreicht hat, wechselt man die Vorlage, man fängt das zwischen 320 und 340° übergehende Product für sich auf und rectificirt es von Neuem.

Das kieselsaure Amyloxyd ist eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit von 0,868 spec. Gew. bei 20°, 322—325° Siedepunkt, 11,70 Dampfdichte und schwachem Fuselgeruch. Es löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol, Aether und Amylalkohol.

Es verbrennt mit langer weisser Flamme und setzt Kieselerde als sehr zartes Pulver ab.

Es wird durch weingeistige Natronlösung, nicht aber durch weingeistiges Ammoniak zersetzt.

Phosphorigsaures Amyloxyd.

§ 1114. Man kennt zwei Verbindungen der phosphorigen Säure mit dem Amyloxyd:

Amyl-phosphorige Säure $C_{10}H_{13}PO_6 = \left.\begin{matrix} C_{10}H_{11}O \\ HO \\ HO \end{matrix}\right\} PO_3$,

Phosphorigsaures Amyloxyd $C_{20}H_{23}PO_6 = \left.\begin{matrix} C_{10}H_{11}O \\ C_{10}H_{11}O \\ HO \end{matrix}\right\} PO_3$.

§ 1115. Amyl-phosphorige Säure[1], $C_{10}H_{13}PO_6$. Diese Säure bildet sich bei der Einwirkung von Amyloxydhydrat, Phosphorchlorür und Wasser:

$$\underbrace{2\,C_{10}H_{12}O_2}_{\text{Amylalkohol.}} + PCl_3 + 2\,HO = \underbrace{C_{10}H_{13}PO_6}_{\text{Amyl-phosphorige Säure.}} + \underbrace{C_{10}H_{11}Cl}_{\text{Amylchlorür.}} + 2\,HCl.$$

Wenn man die von der Einwirkung des Phosphorchlorürs auf Amylalkohol herrührende Flüssigkeit (siehe *Phosphorigsaures Amyloxyd*) mit Wasser und sodann mit kohlensaurem Natron wäscht, so findet lebhaftes Aufbrausen statt, die amyl-phosphorige Säure löst

---

1) Wurtz (1845), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XVI. p. 227; Ann. der Chem. und Pharm. LVIII. p. 75.

sich auf und das phosphorigsaure Amyloxyd bleibt zurück, vorausgesetzt, dass die Flüssigkeiten etwas verdünnt sind. Im entgegengesetzten Falle löst sich Alles auf, das phosphorigsaure Amyloxyd lässt sich aber dann durch Zusatz von Wasser abscheiden; man decantirt ihn, schüttelt die wässrige Lösung des amyl-phosphorigsauren Natrons mit etwas Aether, um sie von noch etwa vorhandenem phosphorigsauren Amyloxyd zu befreien. Die wässrige Flüssigkeit wird sodann durch Salzsäure gefällt, wodurch sich die amyl-phosphorige Säure ölartig abscheidet. Diese Säure schwimmt anfangs oben, wenn sie etwas Aether enthält; nachdem aber der Aether verflüchtigt ist, sammelt sich die amyl-phosphorige Säure am Boden an. Um etwas darin enthaltenes Chlornatrium abzuscheiden, löst man diese Säure im reinen Wasser und fällt sie aus dieser Lösung durch Salzsäure. Man braucht sodann die Oelschicht nur von dem darüber befindlichen Wasser zu trennen, sie gelinde zu erhitzen und endlich in den leeren Raum zu bringen.

Die amyl-phosphorige Säure ist ein ölartiges Liquidum und schwerer als Wasser. Frisch bereitet ist sie ohne Geruch; ihr Geschmack ist sehr sauer.

Bei der trocknen Destillation liefert sie brennbare Gase und eine geringe Menge eines flüssigen Destillates unter Zurücklassung des Hydrates der phosphorigen Säure; sie verbrennt mit stark russender Flamme unter Hinterlassung des nämlichen Hydrates.

Frisch bereitet löst sie sich leicht in Wasser; durch Salzsäure wird sie aus dieser Lösung gefällt. Mit der Zeit verliert sie zum Theil ihre Löslichkeit in Wasser; die wässrige Lösung verändert sich schnell und zersetzt sich in Amylalkohol und phosphorige Säure.

Die amyl-phosphorige Säure ist vollständig in den Alkalien löslich. Kohlensaure Alkalien zersetzt sie unter Aufbrausen.

§ 1116. Die amyl-phosphorigsauren Salze sind wenig stabil. Ihre Lösungen reduciren Silberoxydsalze.

Das *Kalisalz* und *Natronsalz* lassen sich nur als Gallerte erhalten.

Das *Barytsalz* trocknet im Vacuum zu einer weichen, zerfliesslichen, in Wasser leicht löslichen Masse ein.

Das *Bleisalz* ist in Wasser und Alkohol wenig löslich. Es ist ein weisser käsiger Niederschlag, der sich schnell unter Entwickelung eines Geruchs nach Fuselöl zersetzt.

§ 1117. **Phosphorigsaures Amyloxyd**[1], $C_{20}H_{23}PO_6$. Es bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorchlorür auf Amylalkohol:

$$3\,\underbrace{C_{10}H_{12}O_2}_{\text{Amylalkohol.}} + PCl_3 = \underbrace{C_{20}H_{23}PO_6}_{\text{Phosphorigsaures Amyloxyd.}} + \underbrace{C_{10}H_{11}Cl}_{\text{Amylchlorür.}} + 2\,HCl.$$

Man giesst tropfenweise 1 Vol. Fuselöl in 1 Vol. Phosphorchlorür und sodann sehr langsam etwas Wasser unter guter Abkühlung des Gefässes, damit durch die zu starke Hitze keine Färbung eintrete. Sobald alles überschüssige Phosphorchlorür durch das Wasser zersetzt ist, schüttelt man das Gemisch mit einem gleichen Volumen Wasser zusammen, decantirt das beim ruhigen Stehen sich auf der Oberfläche abscheidende Gemisch von phosphorigsaurem Amyloxyd und amyl-phosphoriger Säure, wäscht es wiederholt mit Wasser und kohlensaurem Natron, bis der zurückbleibende Aether Lakmus nicht mehr röthet, wäscht ihn dann noch zweimal mit Wasser und erhitzt ihn im leeren Raume mehrmals auf 80—100°, um Wasser und Chloramyl zu verflüchtigen. Sollte der Aether gefärbt sein, so rectificirt man ihn im Vacuum, doch wird es dabei immer zum Theil zersetzt, denn das Destillat enthält Amylalkohol und es bleibt ein saurer Rückstand.

Das phosphorigsaure Amyloxyd ist eine ungefärbte oder schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von schwachem Fuselgeruch und stechendem, sehr unangenehmem Geschmacke. Sein specifisches Gewicht = 0,967 bis 19,5°. Es siedet erst bei starker Hitze und unter theilweiser Zersetzung. Es entzündet sich durch einen brennenden Körper erst dann, wenn es stark erhitzt wird; ein damit getränktes Papier brennt beim Entzünden mit weisser Phosphorflamme, und hinterlässt eine schwierig zu verbrennende Kohle.

Leitet man seine Dämpfe durch ein glühendes Rohr, so erhält man Gase, worunter auch Phosphorwasserstoff.

An feuchter Luft oder in schlecht verschlossenen Gefässen aufbewahrt, wird es unter theilweiser Zersetzung sauer. Durch wässrige kochende Alkalien geht diese Zersetzung schneller vor sich, es destillirt Amylalkohol über und es bleibt phosphorigsaures Alkali zurück.

---

1) Wurtz (1854), Ann. de Chim. et de Phys. XVI. p. 221; Ann. der Chem. und Pharm. LVIII. p. 75.

Salpetersäure wirkt heftig ein; es gehen Tröpfchen eines gelblichen Oeles über, während sich zugleich ein starker Geruch nach Valeriansäure entwickelt.

Beim Kochen mit Silberoxyd entsteht unter Reduction ein schwarzes Magma, welches phosphorsaures Silberoxyd enthält.

Chlor wird von dem phosphorigsauren Amyloxyd in grosser Menge und unter Entwickelung von Salzsäure absorbirt. Bei Mitwirkung von Wärme und Licht bilden sich farblose, zähe, sehr chlorreiche Producte, die sich nach einiger Zeit unter Entwickelung von salzsauren Dämpfen zersetzen; im Dunkeln bei 0° entsteht ein Product mit 1 At. Chlor.

Zinnamyl.

Synon.: Stannamyl.

§ 1118. Cahours und Riche[1]) zeigten, dass Amyljodür bei einer Temperatur von 220—240° von Zinn zersetzt und dabei ein Product gebildet werde, das noch nicht beschrieben worden ist.

A. Grimm[2]) studirte die Einwirkung von Amyljodür auf Zinnnatrium. Es bilden sich dabei Verbindungen, in welchen G. folgende Radikale annimmt:

Stannamyl	$Sn(C_{10}H_{11})$,
Bistannamyl	$Sn_2(C_{10}H_{11})$,
Methylen-Stannamyl	$Sn_2(C_{10}H_{11})_2$,
Methyl-Stannamyl	$Sn_2(C_{10}H_{11})_3$,
Methyl-Stannbiamyl	$Sn_2(C_{10}H_{11})_4$.

Die Nomenklatur dieser Radikale ist nicht passend; ausserdem ist die Richtigkeit vorstehender Formeln noch keineswegs bewiesen. Bis zu der Zeit, in welcher diese Radikale gründlicher untersucht sein werden, bezeichnen wir die Stannamyle Grimm's durch die von diesem Chemiker angenommenen Verhältnisse zwischen Zinn und Amyl, und sagen $^2/_1$ *Stannamyl*, $^2/_2$ *Stannamyl*, $^2/_3$ *Stannamyl* u. s. w.

§ 1118a. Die Stannamylmetalle sind im Allgemeinen fettartige, schmierige Massen, welche in Wasser unlöslich sind, sich dagegen

---

1) Cahours und Riche, Compt. rend. XXXVI. p. 1004.

2) Arno Grimm (1854), Journ. für prakt. Chem. LXII. p. 382; Pharm. Centralbl. 1854 p. 817.

leicht in Aether lösen. Ihre Löslichkeit in Weingeist ist um so geringer, je mehr die Radikale Zinn enthalten. An der Luft verhalten sie sich ziemlich indifferent, rauchen nicht und nehmen keinen Sauerstoff auf; sie schliessen sich in dieser Beziehung vollständig an die Stannäthyle Löwig's (vergl. Bd. II, p. 434) an. Sie besitzen keinen hervortretenden Geruch; zwischen den Fingern gerieben, bemerkt man einen unangenehmen Zinngeruch.

Mit rauchender Salpetersäure zusammengebracht, werden diese Radikale äusserst heftig oxydirt, wobei gewöhnlich Verpuffung und Umherspritzen der Masse stattfindet; eine Entzündung tritt hierbei gewöhnlich nicht ein.

Die ätherische oder weingeistige Lösung oxydirt sich, wenn man sie an der Luft abdunsten lässt, es setzt sich das entstandene Oxyd sogleich als weisses Pulver ab. Die Lösung, welche roth gefärbt ist, entfärbt sich im gleichen Masse, als der Niederschlag erscheint, sie ist daher den Radikalen, wahrscheinlich indessen nur dem Distannamyl eigen.

Bringt man diese Radikale mit Brom und Jod zusammen, so findet eine äusserst heftige Reaction statt.

Die Oxyde sämmtlicher Radikale werden durch Ammoniak aus ihren Verbindungen abgeschieden. Die Lösungen reagiren stark alkalisch und bläuen rothes Lakmuspapier, ganz ähnlich wie die Alkalien selbst.

Die Stannamyle unterscheiden sich von den Stannmethylen und Stannäthylen dadurch, dass sie geruchlos sind, während die beiden letztgenannten einen sehr characteristischen Geruch besitzen. Auch dadurch, dass sie sehr wenig Neigung zum Krystallisiren haben, unterscheiden sie sich von den beiden anderen; es krystallisiren nämlich nur die Haloïdverbindungen. Endlich sind die Stannamyle und ihre Verbindungen nicht flüchtig.

§ 1118 b. A. Grimm verfährt bei der Einwirkung von Amyljodür auf Zinnnatrium auf folgende Weise:

Ungefähr 80 — 100 Gr. Zinnnatrium werden in einem eisernen Mörser schnell zerstossen unter Beimengung von kleinen Quantitäten Sand, dessen Menge nach und nach so vermehrt wird, dass sie dem Gewichte nach etwa das Doppelte von der angewandten Legirung beträgt. Man verfährt hierbei so rasch als möglich, bringt die Mischung sofort in einen Glaskolben von circa 160 — 200 Gr. Capacität und

setzt so viel Amyljodür hinzu, dass das Ganze eine breiartige Masse darstellt. Hierauf verbindet man den Kolben mit einer Destillirröhre und lässt das Gemenge mehrere Stunden lang stehen. Beobachtet man, dass bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaction eintritt, wie dies meist der Fall ist, so stellt man den Kolben in ein Wasserbad. Sobald die Reaction beginnt, entfernt man ihn daraus wieder, da jetzt die Einwirkung von selbst so lebhaft vor sich geht, dass durch die dabei entstehende Wärme das überschüssig zugesetzte Amyljodür vollständig überdestillirt. Nach beendigter Reaction wird der noch heisse Kolben luftdicht verschlossen. Je nach der Menge des zu verarbeitenden Materials wird die nämliche Operation mit einem zweiten, dritten Kolben u. s. w. fortgesetzt. Nach dem Erkalten erscheint der Inhalt als eine trockne, gelbgefärbte, pulverförmige Masse. Man entleert denselben in eine Flasche, die fast ganz mit Aether gefüllt ist; darauf wird diese mehrere Male stark geschüttelt und das Ganze so lange stehen gelassen, bis der Aether sich abgeschieden hat. Die ätherische Lösung wird decantirt und der Rückstand wiederholt mit Aether ausgezogen. Die ätherische, tief roth gefärbte, durchsichtige Lösung, welche sich an der Luft allmälig unter Abscheidung eines weissen Pulvers entfärbt, wird in eine geräumige Retorte gebracht, ungefähr mit $^1/_8$ wasserfreiem Alkohol versetzt und der Aether gänzlich abdestillirt. Auf dem Boden der Retorte findet sich jetzt eine dunkelroth gefärbte, schmierige, harzige Masse, von welcher die heisse, gelb gefärbte, weingeistige Lösung sogleich abgegossen und gut verschlossen wird. Während des Erkaltens scheidet sich aus dieser ebenfalls eine schwach gelbe, dicke Masse ab; die darüber stehende Flüssigkeit ist vollkommen klar.

Nach A. Grimm enthält 1) die kalte weingeistige Flüssigkeit die drei Radikale $^1/_1$ Stannamyl, $^2/_2$ Stannamyl und $^2/_4$ Stannamyl; 2) die aus der heissen weingeistigen Lösung während des Erkaltens abgeschiedene Masse die Radikale $^2/_2$ Stannamyl und $^2/_3$ Stannamyl; 3) die aus der heissen weingeistigen Lösung während des Erkaltens abgeschiedene Masse die Radikale $^2/_1$ Stannamyl, $^1/_1$ Stannamyl, $^2/_2$ Stannamyl, $^2/_3$ Stannamyl [1]).

1) Hinsichtlich der äusserst mühsamen Trennung dieser Körper, was theils in Gestalt von Oxyden, theils in Gestalt von Oxyden und Chloriden geschieht, verweisen wir auf die Originalabhandlung; Journ. für prakt. Chem. LXII. p. 390.

§ 1118 c. Stannamylverbindungen; *Verbindungen des* $^{2}/_{1}$ *Stannamyls* (Bistannamyl nach Grimm).

Die *Chlorverbindung*, $C_{10}H_{11}SnCl$ ist eine dicke, durchsichtige, in Aether und Weingeist lösliche Masse.

Das *Oxyd* ist terpentinartig, in der Kälte spröde und durchsichtig, in absolutem Weingeist nur wenig löslich, leicht löslich in einer Mischung von Aether und Weingeist oder Aether.

Verbindungen des $^{1}/_{1}$ Stannamyl. Das *Oxyd* ist ein blendend weisses Pulver, ganz geruchlos und in Aether fast unlöslich; siedender Weingeist löst etwas davon, die Lösung reagirt schwach alkalisch.

Die *Chlorverbindung* ist bei 15—20° ein dickes, durchsichtiges Oel, das bei 4—5° zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Sie hat einen schwach campherähnlichen Geruch, fühlt sich fettartig an und brennt mit heller, grün gesäumter Flamme. In Weingeist und Aether ist sie löslich.

Das *schwefelsaure Salz* ist ein amorphes, weisses Pulver, in Aether und Wasser löslich, in Weingeist schwer löslich.

Verbindungen des $^{2}/_{2}$ Stannamyl. Das *Oxyd* ist dem vorigen Körper ganz ähnlich.

Die *Chlorverbindung* krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in deutlichen, säulenförmigen Krystallen. Sie ist in Alkohol schwierig löslich, schmilzt bei 70° zu einer ölartigen Flüssigkeit, die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt.

Das *schwefelsaure Salz* erhält man durch Abdampfen der weingeistigen Lösung als amorphe, durchsichtige weisse Masse, die durch Reiben ein blendend weisses Pulver wird. Es ist in Alkohol leicht löslich; aus dieser Lösung erhält man es durch Wasser als flockiges, weisses Pulver. Bei etwa 100° schrumpft dieses zu einer harzigen Masse zusammen.

Verbindungen des $^{2}/_{3}$ Stannamyl. Das *Oxyd* ist eine durchsichtige, dickölige Masse. Man erhält es, indem man die Chlorverbindung mit etwas weingeistiger Kalilösung schüttelt und dann viel Wasser zusetzt. Es scheidet sich dann die ätherische Lösung dieses Oxydes aus.

Das *Chlorid* ist ein durchsichtiges, schwach gelb gefärbtes, in

Wasser unlösliches Oel, das sich in Alkohol leicht löst und durch Wasser aus dieser Lösung gefällt wird.

Das *schwefelsaure Salz* bildet eine durchsichtige, amorphe Masse.

Verbindungen des $^{2}/_{4}$ Stannamyl. Das *Oxyd* ist ein vollkommen farbloses, dünnflüssiges, in Alkohol leicht lösliches Oel. Die Lösung reagirt alkalisch. Das Oxyd selbst besitzt einen angenehmen Geruch, welcher an Jasmin erinnert.

Die *Chlorverbindung* erscheint gleichfalls als farbloses Oel, das schon in schwachem Alkohol sich löst, aber durch grösseren Zusatz von Wasser aus der Lösung gefällt wird.

Die *Jodverbindung* kann bei niederer Temperatur krystallisirt erhalten werden; doch schmilzt sie leicht zu einer öligen Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften eines fetten Oeles besitzt.

Quecksilberamyl.

§ 1119. Das Amyljodür und metallisches Quecksilber wirken im Sonnenlichte auf einander ein und geben eine dem Quecksilbermethyljodür ähnliche Verbindung (§ 422 a)[1].

Fernere Amylverbindungen.

§ 1120. Die Amyläther, wie das kohlensaure, ameisensaure, oxalsaure Amyloxyd, das Amylcyanür etc. sind bei den betreffenden Säuren beschrieben worden. Die seitdem erschienenen Arbeiten über Amylverbindungen findet man in dem Supplementbande. Es sei nur hier erwähnt, dass E. Breunlin[2]) die *Amylweinsäure,* die *Amyläpfelsäure* und die *Amylcitronensäure*, und Salze dieser Säuren dargestellt und untersucht hat.

II. *Die Capronsäuregruppe.*

§ 1121. Eben so wie in den homologen Gruppen kann man auch in den Verbindungen der Capronsäuregruppe die Existenz eines eigenthümlichen Radikales, des *Caproyls* $C_{12}H_{11}O_2$ annehmen.

---

1) Frankland, Ann. der Chem. und Pharm. LXXIX. p. 364.

2) E. Breunlin (1854), Ann. der Chem. u. Pharm. XCI. p. 314.

Die Capronsäuregruppe schliesst sich an die Amylgruppe durch dieselben Reactionen an, durch welche die Essigsäuregruppe der Methylgruppe und die Propionsäuregruppe der Aethylgruppe sich anschliesst.

Caproylhydrür.

Synon.: Capral, Capronsäurealdehyd.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{12}O_2 = C_{12}H_{11}O_2, H$.

§ 1122. Dieser Körper ist in reinem Zustande noch nicht dargestellt worden. In kleiner Menge scheint er in dem rohen Oele enthalten zu sein, das man bei der trocknen Destillation des capronsauren Baryts erhält (Brazier und Gossleth).

Methyl-, Aethyl-, Amylderivate des Caproylhydrürs.

§ 1123. Capron [1]), Amyl-Caproilür, $C_{22}H_{22}O_2 = C_{10}H_{11}, C_{12}H_{11}O_2$. Um diesen Körper darzustellen, destillirt man capronsauren Baryt in kleinen Portionen, trocknet das ölige Product über Chlorcalcium, rectificirt es und fängt nur die zwischen 160 und 170° übergehenden Portionen auf, bis der Siedepunkt constant 165° geworden ist. Die flüchtigsten Antheile scheinen das Caproylhydrür zu enthalten.

Das Capron ist ein farbloses Oel, leichter als Wasser und von eigenthümlichem Geruche. Es siedet bei 165°. An der Luft bräunt es sich. Es ist unlöslich in Wasser, löslich aber in Alkohol und Aether.

Concentrirte Salpetersäure greift es schon in der Kälte unter Entwickelung von rothen Dämpfen an; neutralisirt man das Product mit kohlensaurem Kali, so erhält man ein unlösliches, aromatisches Oel, während eine eigenthümliche Säure (*Nitrovaleriansäure*? § 1069) mit dem Kali verbunden zurückbleibt.

---

1) Brazier und Gossleth (1850), Ann. der Chem. und Pharm. LXXV. p. 256; Journ. für prakt. Chem. LIV. p. 215.

Wasserfreie Capronsäure[1]).

Synon.: Capronsäureanhydrid, capronsaure Capronsäure.

Zusammensetzung: $C_{24}H_{22}O_6 = C_{12}H_{11}O_3, C_{12}H_{11}O_3$.

§ 1124. Dieser Körper bildet sich bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorür auf die capronsauren Salze. Seine Darstellung ist der der wasserfreien Caprylsäure (§ 1159) analog. Nur ist es vorzuziehen, die Zersetzung des capronsauren Baryts in einem Ballon vorzunehmen, um die Verflüchtigung eines Theiles des Productes zu vermeiden.

Die wasserfreie Capronsäure ist ein vollkommen neutrales, auf Wasser schwimmendes Oel. Sie ist von angenehmem, beim Erhitzen aromatischen Geruch. In feuchter Luft nimmt sie den Geruch der Capronsäure an und geht in diese Säure über.

Alkalien lösen sie in der Siedehitze auf.

Capronsäure.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{12}O_4 = C_{12}H_{11}O_3, HO$.

§ 1125. Diese Säure[2]) findet sich mit Glycerin verbunden oder im freien Zustande in der Kuh- und Ziegenbutter, sowie in der Cocosbutter. Sie kommt ferner in dem Limburger Käse[3]) und in menschlichen Blasensteinen (?) [4]) vor.

Sie bildet sich bei der Umwandelung einer grossen Anzahl von organischen Substanzen: so bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Oenanthylwasserstoff und Oenanthylsäure[5]), auf Oelsäure[6]), auf

---

1) Chiozza (1853), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXIX. p. 206; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVI. p. 259; Journ. für prakt. Chem. LIX. p. 63; Pharm. Centralbl. 1853 p. 301; Liebig u. Kopp's Jahresber. 1853 p. 431.

2) Chevreul (1818), Recherches sur les corps gras, 134 und 209; Ann. de Chim. et de Phys. XXIII. p. 22; Lerch, Ann. der Chem. und Pharm. XLIX. p. 220; Fehling, ibid. LIII. p. 406; Brazier und Gossleth, ibid. LXXV. p. 249; Wrightson, ibid. XC. p. 43.

3) Iljenko und Laskowski, Ann. der Chem. und Pharm. LV. p. 78.

4) Joss, Journ. für prakt. Chem. IV. p. 375.

5) Tilley, Ann. der Chem. und Pharm. LXVII. p. 108; Journ. für prakt. Chem. XLV. p. 309; Pharm. Centralbl. 1848 p. 645.

6) Redtenbacher, ibid. LIX. p. 41; Pharm. Centralblatt 1847 p. 19.

das flüchtigste Product der Destillation des Rüböles[1]; bei der Einwirkung von Chromsäure auf Mohnöl[2]; bei der Destillation des Caseïns mit Mangansuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure[3]; beim Behandeln von Amylcyanür (§ 205) mit siedendem Kali[4]; bei der Einwirkung von Kali auf Hexyloxydhydrat (Caproylalkohol, § 1135 a) etc.

Um die Capronsäure nach Chevreul's Methode darzustellen, verseift man Kuh- oder Ziegenbutter, oder vielmehr den flüssigen Theil derselben, der sich durch die Presse abscheiden lässt, vermittelst Kali. Zu diesem Behufe setzt man die Butter einige Zeit lang einer Temperatur aus, welche 60° nicht überschreitet, damit die Unreinigkeiten sich zu Boden setzen können; das geschmolzene Fett wird in ein Gefäss mit warmem Wasser gegossen und mit demselben einige Zeit lang zusammengeschüttelt; sobald die Butter erstarrt ist, wird sie herausgenommen. Man erhält sie einige Zeit zwischen 16 und 19°; die weniger schmelzbaren Theile (Margarin) werden nach und nach fest, so dass die flüssigen Theile, welche zum grössten Theile die Glyceride der flüchtigen Säuren enthalten, abgeschieden werden können. Man giesst letztere ab und wiederholt mit ihnen die nämliche Operation. So erhält man endlich eine ölige Flüssigkeit, welche mit 4 Th. Kalihydrat verseift wird.

Man schlägt die Seife mit Kochsalz nieder, löst sie dann in Wasser, und mischt die Lösung mit einem geringen Ueberschuss von Weinsäure, damit das Kali vollständig gesättigt ist. Man destillirt sodann, so lange die übergehende Flüssigkeit noch sauer reagirt; in der Vorlage findet sich ein Gemenge von Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure und Rutinsäure (Caprinsäure), ein Gemenge, von welchem ein Theil auf der Oberfläche der wässrigen Flüssigkeit in Gestalt von Oeltröpfchen schwimmt. Das Destillat wird genau mit Barytwasser gesättigt.

Die Lösung wird im Wasserbade zur Trockne verdunstet; der Rückstand besteht aus einem Gemenge von vier Barytsalzen, von denen zwei (das buttersaure und capronsaure) leicht löslich, zwei

---

1) Schneider, ibid. LXX. p. 112; Pharm. Centralbl. 1849 p. 476.

2) Arzbächer, ibid. LXXIII. p. 203; Pharm. Centralbl. 1849 p. 275.

3) Guckelberger, ibid. LXIV. p. 39; Pharm. Centralbl. 1848 p. 37.

4) Frankland und Kolbe, ibid. LXIX. p. 303; Journ. für prakt. Chem. XLVI. p. 301; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 550.

dagegen (das caprylsaure und rutinsaure) wenig löslich sind. Beim Sieden mit 5 — 6 Th. Wasser löst sich der buttersaure und capronsaure Baryt auf. Ueberlässt man sodann diese Lösung der freiwilligen Verdunstung, so krystallisirt zuerst das capronsaure Salz heraus; bei einem gewissen Concentrationspunkte erstarrt fast die ganze Quantität des Salzes zu einem aus langen seidenglänzenden Nadeln bestehenden Brei, von welchem man das buttersaure Salz durch die Presse trennt. Ist noch etwas capronsaures Salz in Lösung, so setzt es sich aus der Flüssigkeit beim gelinden Abdampfen in Gestalt von Nadeln ab. So wie der buttersaure Baryt sich abzuscheiden beginnt, verändert sich das Ansehen der Krystallisation und es erscheinen perlmutterglänzende Blättchen. Der capronsaure Baryt wird wiederholt umkrystallisirt, um ihn von allem anhängenden buttersauren Salze zu befreien. Es ist bemerkenswerth, dass der capronsaure Baryt bei 30° in Nadeln krystallisirt; aber beim freiwilligen Verdunsten bei 18° bilden sich oft hahnenkammförmig vereinigte, sechsseitige Blätter, welche sich von den Blättchen des buttersauren Baryts dadurch unterscheiden, dass sie an der Luft undurchsichtig werden, während letztere glänzend bleiben. Nachdem der capronsaure Baryt getrocknet worden ist, lässt man ihn 24 Stunden lang in einem engen Cylinderglase mit Schwefelsäure, die mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist, stehen. Die Capronsäure scheidet sich als eine Oelschicht ab; man decantirt sie, trocknet sie über Chlorcalcium und rectificirt sie.

Die Cocosbutter (Cocosnussöl) ist zur Darstellung der Capronsäure weit vortheilhafter. Nach Fehling verseift man diese durch Natronlauge von mindestens 1,12 spec. Gew., destillirt die klare Seifenlösung mit Schwefelsäure etwas schnell aus der Kupferblase, neutralisirt das Destillat, welches Capronsäure und Caprylsäure (§ 1160) enthält, mit Barytwasser und dampft ab. Zuerst krystallisirt das caprylsaure, hierauf das capronsaure Barytsalz in Gestalt von Warzen heraus, welche man beide durch Umkrystallisiren reinigt.

Nach Chiozza kann man sich leicht den capronsauren Baryt dadurch verschaffen, dass man das Gemenge von capronsaurem und caprylsaurem Baryt mit Alkohol behandelt, welcher fast kein caprylsaures Salz auflöst, während sich das capronsaure Salz leicht löst: letzteres wird durch Umkrystallisiren gereinigt.

Brazier und Gossleth stellen die Capronsäure vermittelst Amyl-

cyanür dar. Man destillirt 1 Th. Cyankalium mit 3 Thl. amylschwefelsaurem Kali, kocht den zwischen 130° und 150° übergegangenen Theil des Destillates, welcher ausser Amylcyanür noch Amylalkohol, cyansaures und cyanursaures Amyloxyd enthält, 1/2 Stunde lang mit weingeistiger Kalilösung in einer Retorte, deren Hals aufwärts gekehrt ist, so dass das Meiste zurückfliesst und mit dem Wasser vorzüglich Ammoniak entweicht. Nachdem der Rückstand breiartig geworden ist, setzt man Wasser hinzu und destillirt von Neuem, wobei Ammoniak, Amylalkohol, Weingeist und Amylamin übergehen, während der Rückstand capronsaures Kali enthält, das nach dem Erkalten zu einer Krystallmasse erstarrt. Das Salz wird in wenig Wasser gelöst und zu der Lösung Schwefelsäure gesetzt, wodurch die Capronsäure frei wird; man rectificirt dieselbe; die bei 198° übergehenden Antheile sind die reinsten; das, was bei höherer Temperatur übergeht, enthält capronsaures Amyloxyd.

§ 1126. Die Capronsäure ist ein farbloses, ölartiges, leicht entzündliches Liquidum von stechend saurem Geschmack mit süsslichem Nachgeschmack, und einem Geruch, der zugleich an Essigsäure und Schweiss erinnert. Ihr spec. Gew. = 0,922 bis 26° (Chevreul; 0,931 bei 15° Fehling). Sie wird bei — 9° noch nicht fest. Sie siedet bei 198° (Brazier und Gossleth; bei 202° Fehling); sie verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur. Ihre Dampfdichte = 4,26.

1 Th. Capronsäure braucht zu ihrer Lösung 96 Th. Wasser bei 7°. In absolutem Alkohol ist sie in jedem Verhältniss löslich.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Capronsäure unter Erwärmen auf; auf Zusatz von Wasser scheidet sich die Capronsäure von Neuem aus. Wenn man die Lösung der Capronsäure in concentrirter Schwefelsäure bis über 100° erhitzt, so schwärzt sie sich und entwickelt schweflige Säure.

In der Kälte löst concentrirte Salpetersäure die Capronsäure in kleiner Menge auf, ohne sie zu verändern.

Metallderivate der Capronsäure. Capronsaure Salze.

§ 1127. Die capronsauren Salze lassen sich durch die allgemeine Formel

$$C_{12}H_{11}MO_4 = C_{12}H_{11}O_3, MO$$

ausdrücken. Sie besitzen einen Geruch, welcher dem der Capronsäure ähnlich ist. Uebergiesst man ein capronsaures Salz mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich die Capronsäure als Oelschicht auf der Oberfläche aus.

Capronsaures Ammoniak. Ein krystallinisches Salz, das man erhält, indem man Ammoniakgas von Capronsäure absorbiren lässt; das Salz wird durch überschüssiges Ammoniak flüssig.

Capronsaures Kali, $C_{12}H_{11}KO_4$ (bei 100°). Man neutralisirt in der Wärme kohlensaures Kali mit wässriger Capronsäure und überlässt die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung. Es entsteht eine durchsichtige Gallerte, welche in der Wärme undurchsichtig wird.

Wenn man durch eine concentrirte Lösung von capronsaurem Kali den elektrischen Strom leitet, so entwickelt sich Wasserstoffgas, Kohlensäuregas und ein anderes riechendes Gas, während sich ein zwischen 125 und 160° siedendes Oel abscheidet, welches aus Amyl (§ 1081) und Capronsäure (Brazier und Gossleth) besteht.

Capronsaures Natron, $C_{12}H_{11}NaO_4$ (bei 100°). Es wird wie das Kalisalz dargestellt. Die Auflösung erstarrt beim freiwilligen Verdunsten zu einer weissen Masse.

Capronsaure Magnesia, $C_{12}H_{11}MgO_4 + Aq$. Es krystallisirt in kleinen, büschelförmig gruppirten Nadeln [1]).

Capronsaurer Baryt, $C_{12}H_{11}BaO_4$. Dieses Salz krystallisirt beim Abdampfen bei 30° in wasserfreien Nadeln, die oft eine Länge von 1 — 1½ Zoll erreichen, wenn die Lösung in grösserer Menge vorhanden ist. Beim freiwilligen Verdunsten bei 18° krystallisirt es in stark glänzenden, sechsseitigen Blättern; diese Krystalle werden an der Luft undurchsichtig und trübe, wobei sie wahrscheinlich ihr Krystallwasser verlieren.

Dieses Salz löst sich in 12,46 Th. Wasser bei 10,5° und in 12,5 Th. Wasser bei 20°.

Es schmilzt beim gelinden Erwärmen; bei der trocknen Destillation giebt es Kohlenwasserstoffe und in kleiner Menge ein fast farbloses Oel, deren Siedepunkt bis auf 120 — 170° steigt; es scheint ein Gemenge von Caproylhydrür und Capron (Amylcaproilür) zu sein.

---

1) Wrightson (1853), Ann. der Chem. und Pharm. XC. p. 46; Liebig und Kopp's Jahresber. 1853 p. 440.

Wenn man die Barytsalze der bei der Verseifung der Kuhbutter erhaltenen flüchtigen Säuren krystallisiren lässt, so erhält man zuweilen ein Salz, in welchem Lerch die Existenz einer eigenthümlichen Säure, von ihm *Vaccinsäure* genannt, annimmt; es ist jedoch wahrscheinlicher, dass dieses Salz nur eine Verbindung von buttersaurem und capronsaurem Baryt ist.

Sobald dieses Doppelsalz entsteht, erhält man kein capronsaures Salz: das Doppelsalz setzt sich in Warzen, oft von der Grösse einer Nuss ab, die aus kleinen prismatischen Krystallen bestehen, welche nach wiederholtem Auflösen, auf dieselbe Weise krystallisiren. Es enthält Krystallwasser, das an der Luft fortgeht, wobei ein Geruch nach ranziger Butter wahrzunehmen ist. Wenn man, nachdem der Geruch verschwunden ist, das Salz in Wasser auflöst, so zerfällt es in buttersaures und capronsaures Salz, welche getrennt krystallisiren. Die Umstände, unter denen das Doppelsalz entsteht, sind nicht bekannt; es lässt sich demnach nicht nach Belieben darstellen.

Capronsaurer Strontian, $C_{12} H_{11} SrO_4$ (bei 100°). Durchsichtige Schuppen, die an der Luft undurchsichtig werden und sich in 11,05 Th. Wasser bei 10° lösen. In der Wärme schmilzt er und entwickelt dabei einen starken Geruch dem der Labiaten ähnlich.

Capronsaurer Kalk. Sehr glänzende, zum Theil quadratische Blätter, die beim Erhitzen schmelzen und sich in 49,4 Th. Wasser bei 14° lösen.

Capronsaures Silberoxyd, $C_{12} H_{11} Ag O_4$. Man erhält es durch Zersetzen von capronsaurem Baryt mit salpetersaurem Silberoxyd als weissen käsigen Niederschlag. Es ist in Wasser minder leicht löslich als das buttersaure Silberoxyd. Man kann es nicht krystallisirt erhalten. (Lerch; nach Frankland und Kolbe löst sich das Salz in viel kochendem Wasser und setzt sich aus der Lösung beim Erkalten in grossen Blättern ab, die gegen Licht und Wärme nicht sehr empfindlich sind.)

Methyl-, Aethyl-, Amyl- . . . Derivate der Capronsäure. Capronsaure Aether.

§ 1128. Die bis jetzt bekannten Capronsäureäther sind:

Capronsaures Methyloxyd $C_{14} H_{14} O_4 = \left.\begin{matrix} C_{12} H_{11} O_3 . O \\ C_2 H_3 . O \end{matrix}\right\}$,

Capronsaures Aethyloxyd $C_{16}H_{16}O_4 = \left.\begin{matrix} C_{12}H_{11}O_2 . O \\ C_4H_5O \end{matrix}\right\}$,

Capronsaures Amyloxyd $C_{22}H_{22}O_4 = \left.\begin{matrix} C_{12}H_{11}O_2 . O \\ C_{10}H_{11}O \end{matrix}\right\}$.

Capronsaures Methyloxyd, $C_{14}H_{14}O_4$. Dieser Aether[1]) bildet sich, wenn man 1 Th. concentrirte Schwefelsäure zu einer Lösung von 2 Th. Capronsäure in 2 Th. Holzgeist setzt und das Gemenge gelinde erwärmt. Man wäscht den Aether mit Wasser und trocknet ihn über Chlorcalcium.

Das capronsaure Methyloxyd siedet bei 150°; sein spec. Gew. = 0,8977 bei 18°; seine Dampfdichte = 4,623. Sein Geruch erinnert an den des Butteräthers, zugleich aber auch an den des Holzgeistes und der flüchtigen fetten Säuren.

Capronsaures Aethyloxyd[2]), $C_{16}H_{16}O_4$. Man erhält diesen Aether durch Destillation eines Gemenges von capronsaurem Baryt, Alkohol und Schwefelsäure. Es ist eine farblose Flüssigkeit von ananasähnlichem Geruch, gleich dem des Butteräthers; es hat ein spec. Gew. von 0,882 bei + 18°, siedet bei 162°; seine Dampfdichte beträgt 4,965.

Capronsaures Amyloxyd[3]), $C_{22}H_{22}O_4$. Dieser Aether bildet sich als Nebenproduct bei der Darstellung der Capronsäure aus Amylcyanür und Kali. Er scheidet sich beim Neutralisiren der rohen Capronsäure mit kohlensaurem Kali als ölartige Flüssigkeit aus. Dieses Oel wird über Chlorcalcium getrocknet und wiederholt rectificirt, bis sein Siedepunkt constant geworden ist.

Das capronsaure Amyloxyd ist leichter als Wasser, bitter und siedet bei 211°. Es ist unlöslich in Wasser, löslich aber in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether. Eine weingeistige Kalilösung verwandelt es in der Siedehitze in Amylalkohol und capronsaures Kali.

III. *Die Pimelinsäuregruppe.*

§ 1129. Diese Gruppe scheint homolog zu sein mit der Oxalsäure-, Bernsteinsäure-, Pyroweinsäure- und Adipinsäuregruppe. Sie umfasst nur die Pimelinsäure und einige Derivate.

---

1) Fehling (1844), a. a. O.

2) Lerch (1844), a. a. O.; Fehling, a. a. O.

3) Brazier und Gossleth (1850), a. a. O.

Pimelinsäure.

Zusammensetzung: $C_{14}H_{12}O_8 = C_{14}H_{10}O_6, 2HO$.

§ 1130. Diese Säure[1]) wurde von Laurent in den Mutterlaugen von der Einwirkung der Salpetersäure auf Oelsäure entdeckt; man erhält sie auch vermittelst Wachs, Walrath und anderen fetten Körpern. Sacc erhielt sie endlich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Leinöl.

Nach Laurent stellt man diese Säure dar, indem man 200—300 Gr. Oelsäure mit einem gleichen Gewicht Salpetersäure 12 Stunden lang kocht, und die überdestillirte Flüssigkeit von Zeit zu Zeit zurückgiesst. Man decantirt darauf die Salpetersäure, behandelt den nicht aufgelösten Theil mit eben so viel Salpetersäure wie das erste Mal und setzt das Sieden gleichfalls 12 Stunden lang fort. Man wiederholt diese Operation 6—7 Mal, so dass ungefähr nur $^1/_5$ der Oelsäure ungelöst zurückbleibt. Man giesst die abgegossene Salpetersäure zusammen und dampft sie ungefähr bis auf $^1/_4$ ab. Der Rückstand wird 12 Stunden lang ruhig stehen gelassen; es setzt sich dadurch Korksäure ab. Diese Säure wird ausgepresst; man sammelt die Flüssigkeit, befeuchtet die Korksäure mit kaltem Wasser, presst von Neuem aus, mischt diese Flüssigkeit mit der ersten und dampft ab. Das Gefäss wird von Zeit zu Zeit abgekühlt und die abgeschiedene Korksäure herausgenommen. Man erkennt diese Säure daran, dass sie weiche Körner bildet. Allmälig setzen sich andere Körner ab, die aber hart sind wie Sand; aus ihnen besteht die Pimelinsäure. Diese Säure ist anfänglich mit Korksäure gemengt, die man leicht durch Schlämmen mit Wasser entfernt. Durch nochmaliges Abdampfen erhält man noch mehr Pimelinsäure; sie krystallisirt so langsam, dass sie sich erst nach einigen Tagen vollständig abgesetzt hat. Man muss das Abdampfen nicht zu weit fortsetzen, weil die Flüssigkeit noch andere, löslichere Säuren enthält. Die mit Korksäure verunreinigte Pimelinsäure lässt sich vermittelst Alkohol reinigen, in welchem sich die Korksäure leicht auflöst; durch Umkrystal-

1) Laurent (1837), Ann. de Chim. et de Phys. LXVI. p. 163; Journ. für prakt. Chem. XXVII. p. 316; Bromeis, Ann. der Chem. und Pharm. XXXV. p. 104; Gerhardt, Revue scient. XIX. p. 12; Sacc, Ann. d. Chemie u. Pharm. LI. p. 221.

lisiren aus siedendem Wasser, aus welchem sie sich beim Erkalten absetzt, kann man sie vollständig reinigen.

Die Pimelinsäure ist weiss und erscheint in Körnern von der Grösse eines Stecknadelkopfes, die unter der Lupe als ein Agglomerat von Krystallen erscheinen, deren Form nicht erkannt werden kann. Sie ist ohne Geruch und von saurem Geschmack. Sie schmilzt gegen 114° (Laurent; nach Bromeis bei 134°) und destillirt bei höherer Temperatur über. Sie ist leicht löslich in siedendem Wasser; bei 18° löst sich 1 Th. Säure in 35 Th. Wasser. In Alkohol und Aether ist sie in der Wärme leicht löslich.

Wenn man sie mit Kali schmilzt, so entwickelt sich Wasserstoffgas, ohne dass Schwärzung stattfindet; aus dem Rückstand entwickeln Mineralsäuren eine flüchtige Säure, welche Aehnlichkeit mit der Valeriansäure zeigt.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Pimelinsäure in der Wärme auf.

Metallderivate der Pimelinsäure. Pimelinsaure Salze.

§ 1131. Die Pimelinsäure ist eine zweibasische Säure; die neutralen pimelinsauren Salze enthalten

$$C_{14}H_{10}M_2O_8 = C_{14}H_{10}O_6, 2MO.$$

Das pimelinsaure Ammoniak giebt mit Chlorbaryum, Chlorstrontium, Chlormangan und Chlorzink keine Niederschläge, mit Eisenchlorid aber einen hellrothen Niederschlag, mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen grünen, mit salpetersaurem Bleioxyd, salpetersaurem Silberoxyd und Quecksilberchlorid einen weissen.

Das pimelinsaure Silberoxyd, $C_{14}H_{10}Ag_2O_8$ bildet einen weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlag.

Oenanthylsäurereihe.

§ 1132. Diese Reihe, deren Stamm die Oenanthylsäure ist, umfasst folgende drei Gruppen:

I. die *Hexylgruppe*,
II. die *Oenanthylsäuregruppe*,
III. die *Korksäuregruppe*.

Diese Gruppen entsprechen Homologen in den höheren und niederen Reihen. In diesen letzteren ist der Hexylgruppe homolog: die Methylgruppe (§ 318); Aethylgruppe (§ 738); Tritylgruppe (§ 1023); Tetrylgruppe (§ 1047) und Amylgruppe (§ 1078); der Oenanthylsäuregruppe ist homolog: die Ameisensäuregruppe (§ 126); Essigsäuregruppe (§ 424); Propionsäuregruppe (§ 899); Buttersäuregruppe (§ 1027); Valeriansäuregruppe (§ 1056) und Capronsäuregruppe (§ 1121); der Korksäuregruppe ist homolog: die Oxalsäuregruppe (§ 137); Bernsteinsäuregruppe (§ 922); Pyroweinsäuregruppe (§ 1045 a); Adipinsäuregruppe (§ 1073) und Pimelinsäuregruppe (§ 1129).

I. *Die Hexylgruppe.*

§ 1133. Diese Gruppe ist die sechste (vom Griechischen ἕξ, sechs) unter den homologen Gruppen, welche Alkohole enthalten.

Bis jetzt kennt man nur den Alkohol der Gruppe, sowie zwei Kohlenwasserstoffe, von denen der eine mit dem ölbildenden Gase, der andere mit dem Methyl und Aethyl homolog ist.

Hexylen $C_{12}H_{12}$,

Hexyl $C_{24}H_{26} = \left.\begin{matrix}C_{12}H_{13}\\C_{12}H_{13}\end{matrix}\right\}$,

Hexyloxydhydrat od. Caproylalkohol $C_{12}H_{14}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_{13}O\\HO\end{matrix}\right\}$.

Hexylen [1]).

Synon.: Oleen, Caproylen.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{12}$.

§ 1134. Wenn man Hydroleïnsäure oder Metaloeinsäure [2]) destillirt, so entwickelt sich Kohlensäure und es geht ein ölartiges Gemisch von Hexylen und Nonylen ($C_{18}H_{18}$) über; beide Körper bilden sich wahrscheinlich bei der Destillation sämmtlicher Fette. Man wäscht das Product mit schwacher Kalilauge, um die flüchtigen fetten Säuren zu entfernen, und rectificirt es, wobei man nur die flüchtigsten Antheile, welche das Hexylen enthalten, auffängt.

Das Hexylen ist farblos, flüssig, leichter als Wasser, leicht beweglich, von arsenähnlichem, durchdringendem und ekelerregendem Geruche, sehr entzündlich, kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es scheint giftig zu wirken; Vögel starben, nachdem sie einige Zeit die Dämpfe des Hexylens eingeathmet hatten.

Es siedet bei 55°; seine Dampfdichte beträgt 2,875.

Es verbindet sich in der Kälte mit Chlor zu einer flüssigen Substanz.

Hexyl.

Syn.: Caproyl.

Zusammensetzung: $C_{24}H_{26} = C_{12}H_{13}, C_{12}H_{13}$.

§ 1135. Dieser Körper [3]) bildet sich beim Zersetzen einer Lösung von önanthsaurem Kali durch den galvanischen Strom: bei dieser Reaction entwickelt sich Wasserstoff und Kohlensäure, während ein Oel sich abscheidet und die Lösung kohlensaures und zweifach kohlensaures Kali enthält. Das so dargestellte Oel zeigt nach dem

---

1) Fremy (1836), Ann. de Chim. et de Phys. LXV. p. 139.

2) Siehe die *Palmitinsäurereihe*, § 1246.

3) Brazier und Gossleth (1850), Ann. der Chem. und Pharm. LXXV. p. 268.

Trocknen einen Siedepunkt, der von 130 auf 230° steigt; dieser Punkt scheint gegen 190° constant werden zu wollen. Das Oel wird mit weingeistiger Kalilösung destillirt; das Kali bindet die Oenanthylsäure, während mit den Alkoholdämpfen das Hexyl übergeht. Das Destillat wird mit Wasser gewaschen und rectificirt, bis der Siedepunkt constant geworden ist.

Das Hexyl ist ein farbloses Oel von angenehm aromatischem Geruche. Es siedet bei 202°. Es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether.

Schwefelsäure greift das Hexyl nicht an; man kann diesen Kohlenwasserstoff mit mässig concentrirter Salpetersäure destilliren, ohne dass er sich zersetzt. Wenn man ihn aber wiederholt mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure destillirt, so verwandelt er sich in eine Säure, welche Capronsäure zu sein scheint.

Durch Brom wird das Hexyl selbst im directen Sonnenlichte kaum angegriffen.

Durch Chlor wird es, selbst im diffusen Lichte, heftig angegriffen; es entwickelt sich viel Salzsäure und man erhält eine zähe Masse, welche viel Salzsäure abgiebt und Kohle hinterlässt.

Hexyloxydhydrat.

Synon.: Caproylalkohol, der sechste Alkohol.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{14}O_2 = C_{12}H_{13}O, HO$.

§ 1135 a. Dieser Alkohol[1]) findet sich in dem Fuselöl des Weintreber-Branntweins mit dem homologen Trityloxydhydrat (Butylalkohol), Amylalkohol und Octyloxydhydrat (Caprylalkohol) gemischt.

Er ist eine farblose, aromatisch riechende, das Licht stark brechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von 0,833 spec. Gewicht bei 0° und 0,754 bei 100°. Seine Dampfdichte beträgt 3,53. Er siedet zwischen 148 und 154°.

Durch die Einwirkung von Kali wird er in der Hitze unter Wasserstoffentwickelung zu Capronsäure.

Mit Schwefelsäure bildet er eine gepaarte Säure, deren Kalisalz in Blättchen krystallisirt.

---

1) Faget (1853), Compt. rend. XXXVII. p. 730; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVIII. p. 325; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1853 p. 504.

II. *Die Oenanthylsäuregruppe.*

§ 1136. Diese Gruppe umfasst diejenigen Verbindungen, welche das Radikal $C_{14} H_{13} O_2$ (*Oenanthyl*) an der Stelle des Wasserstoffes in den Typen Metall, Oxyd etc. enthalten.

Oenanthylhydrür.

Syn.: Oenanthol, Oenanthal, Oenanthylwasserstoff, Aldehyd der Oenanthylsäure.

Zusammensetzung: $C_{14} H_{14} O_2 = C_{14} H_{13} O_2, H$.

§ 1137. Dieser Körper[1]) entsteht bei der trocknen Destillation des Ricinusöles. Das Product dieser Destillation besteht aus Oenanthylhydrür, Oenanthylsäure, etwas Acroleïn und mit übergegangenen festen fetten Säuren.

Man destillirt von Neuem, scheidet das Oenanthylhydrür vermittelst schwachen Barytwassers, welches nur die Säuren auflöst, ab, und reinigt das unlösliche Oel durch Rectification. Das Destillat wird hierauf über Chlorcalcium getrocknet. Das Ricinusöl giebt etwa $^1/_{10}$ Volumen reines Hydrür.

Bertagnini benutzt zur Reinigung des Oenanthylhydrürs seine Eigenschaft, sich mit zweifach schwefligsaurem Natron (§ 1139) verbinden zu können. Man schüttelt das rohe Product der Destillation des Ricinusöles mit einer Lösung von kohlensaurem Kali, erhitzt das Gemenge fast bis zum Sieden, und hebt das auf der Oberfläche sich abscheidende Oenanthylhydrür ab. Man behandelt es sodann bei gelinder Wärme mit einer mässig concentrirten Lösung von zweifach schwefligsaurem Natron: das Oenanthylhydrür löst sich auf und eine ölartige Flüssigkeit, die schwach nach fettem Oel riecht, bleibt ungelöst zurück. Bei dem Erkalten scheiden sich Krystalle von

---

1) Bussy (1845), Journ. de Pharm. (3) VIII. p. 321; Ann. der Chem. und Pharm. LX. p. 246; Journ. für prakt. Chem. XXXVII. p. 92; Pharm. Centralbl. 1846 p. 169; Williamson, Ann. der Chem. und Pharm. LXI. p. 38; Pharm. Centralbl. 1847 p. 297; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 565; Tilley, Phil. Magaz. XXXIII. p. 81; Ann. der Chem. und Pharm. LXVII. p. 105; Journ. für prakt. Chem. XLV. p. 313; Pharm. Centralbl. 1848 p. 645; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 565; Bertagnini, Ann. der Chem. und Pharm. LXXXV. p. 281.

schwefligsaurem Natron-Oenanthylhydrür ab, welche man in der Wärme durch mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetztes Wasser zersetzt.

Das Oenanthylhydrür ist eine farblose Flüssigkeit von 0,8271 spec. Gewicht bei + 17°; es riecht nicht unangenehm, etwas aromatisch, schmeckt anfangs süsslich, später scharf, löst sich wenig in Wasser, dagegen in jedem Verhältniss in Alkohol oder Aether. Es siedet zwischen 155 und 158°. Seine Dampfdichte beträgt 4,178 bis 4,100.

Wenn man feuchtes Oenanthylhydrür einer Temperatur von — 5 bis 6° aussetzt, so bilden sich wasserhelle Krystalle, die denselben Geruch wie das Hydrür besitzen, sich in Alkohol, nicht aber in Wasser lösen. Sie enthalten, nach Bussy: $C_{14} H_{14} O_2 + HO$.

Es absorbirt Sauerstoff und wird sauer; dieses Säuern findet so schnell statt, dass man das Hydrür nur aus einem Gefässe in ein anderes zu giessen braucht, um sogleich dem Hydrür eine saure Reaction zu ertheilen.

Verdünnte Salpetersäure und Chromsäure verwandeln es in Oenanthylsäure. Bei Anwendung von Salpetersäure bildet sich auch eine kleine Menge eines neutralen, flüchtigen Oeles, welches im hohen Grade nach Zimmt riecht.

Beim Behandeln mit concentrirter Salpetersäure findet lebhafte Einwirkung statt, und es condensirt sich in der Vorlage Oenanthylsäure, Capronsäure und das nämliche schwere Oel (Nitracrol), das Redtenbacher beim Behandeln von Choloidinsäure mit Salpetersäure erhielt; der Rückstand in der Retorte enthält die nämlichen Säuren, sowie Oxalsäure.

Behandelt man Oenanthylhydrür mit sehr concentrirter Kalilauge, so löst sich ein Theil als önanthylsaures Kali auf, während sich ein Oel bildet, das kohlenstoffreicher ist als das Hydrür und sich in Kali nicht löst. Die chemische Natur dieses Oeles ist nicht bekannt [1]).

1) Williamson und Tilley analysirten dieses Oel, ohne constante Resultate zu erzielen. Sie erhielten:

	Williamson.	*Tilley.*
Kohlenstoff	71,8—82,1	77,1—79,43
Wasserstoff	12,4—12,7	12,7—13,38.

Tilley deducirt aus seinen Zahlen die Formel $C_{14} H_{14} O$. Theorie 79,24 Kohlenstoff und 13,21 Wasserstoff.

Das Oenanthylhydrür reducirt Silberoxyd. Setzt man zu dem Hydrür etwas Ammoniak und dann salpetersaures Silberoxyd, so entsteht ein weisser Niederschlag; beim Erhitzen der Flüssigkeit überziehen sich die Gefässwände mit einem glänzenden Silberspiegel. Das Hydrür verwandelt sich dabei in eine schmierige, fette, etwas goldgelb gefärbte Masse.

Schmelzendes Kali verwandelt das Oenanthylhydrür unter Wasserstoffentwickelung in önanthylsaures Kali.

Das Oenanthylhydrür absorbirt trocknes Ammoniakgas; das Product ist zuerst krystallinisch, dann gallertartig und selbst flüssig; durch Wasser wird es vollständig zersetzt.

Die zweifach schwefligsauren Alkalien bilden mit dem Oenanthylhydrür krystallinische Verbindungen (§ 1139).

Nach Williamson erhält man önanthylsaures Aethyloxyd, wenn man Oenanthylhydrür in 4 Vol. Alkohol löst und die Lösung mit salzsaurem Gase sättigt.

Um diese Reaction zu erklären, müsste man annehmen, dass das Oenanthylhydrür Oenanthylsäure und Oenanthylalkohol ($C_{14}H_{16}O_2$) enthalte.

§ 1138. Metönanthol (*mit dem Oenanthylhydrür isomer*). Wenn man Oenanthylhydrür mit Salpetersäure bei 0° zusammenschüttelt, das Gemisch 24 Stunden lang stehen lässt und es sodann in einer Schale an einen kühlen Ort stellt, so sieht man bald Krystalle eines neutralen, mit dem Oenanthylhydrür isomeren Körpers sich bilden.

Diese Krystalle bleiben bei — 5° bis 6° fest, sind ohne Geruch, lösen sich in siedendem Alkohol und scheiden sich beim Erkalten daraus zum Theil krystallinisch aus. Sie schmelzen in der Wärme und beginnen bei 230° zu sieden. Kali, Natron und Ammoniak wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht darauf ein.

Schwefligsaure Derivate des Oenanthylhydrürs.

§ 1139. Das Oenanthylhydrür löst sich schon in der Kälte unter Wärmeentwickelung in Lösungen der zweifach schwefligsauren Alkalien auf, und bildet mit denselben mehr oder weniger deutlich krystallinische Verbindungen. Man erhält diese Verbindungen gleichfalls, wenn man schwefligsaures Gas in eine frisch bereitete Lösung

von Oenanthylhydrür in weingeistigem Kali, Natron oder Ammoniak leitet. Die Natronverbindung ist besonders durch die Leichtigkeit, mit der sie krystallisirt, bemerkenswerth, durch welche Eigenschaft das Oenanthylhydrür leicht erkannt und rein dargestellt werden kann.

Es sind folgende zwei Verbindungen analysirt worden:

Schwefligsaures Oenanthyl-Ammoniumoxyd $C_{14}H_{17}NS_2O_6 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_{13}O_2\\NH_4\end{matrix}\right\}S_2O_4$,

Schwefligsaures Oenanthyl-Natron $C_{14}H_{13}NaS_2O_6 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_{13}O_2\\Na\end{matrix}\right\}S_2O_4$.

Schwefligsaures Oenanthyl-Ammoniumoxyd [1]), schwefligsaures Oenanthal-Ammoniak, $C_{14}H_{13}(NH_4)S_2O_6$. Dieser Körper entsteht durch directe Verbindung von Oenanthylhydrür, Ammoniak und schwefligsaurem Gas:

$$\underbrace{C_{14}H_{14}O_2}_{\text{Oenanthylhydrür.}} + NH_3 + 2\,SO_2 = \underbrace{C_{14}H_{13}(NH_4)S_2O_6}_{\text{Schwefligsaures Oenanthyl-Ammoniumoxyd.}}$$

Wenn man Ammoniakgas in Oenanthylhydrür leitet, so erwärmt sich die Flüssigkeit und verdickt sich unter Absorption von viel Gas; gegen das Ende der Operation hin wird die Masse von Neuem flüssig. Wird dieses Oenanthal-Ammoniak in starkem Alkohol gelöst und ein Strom von schwefligsaurem Gase durch die Auflösung geleitet, so fällt ein krystallinisches Pulver zu Boden. Dieses Pulver ist die obige Verbindung.

Man erhält diese Verbindung auch direct, indem man Oenanthylhydrür mit zweifach schwefligsaurem Ammoniak zusammenschüttelt und das Product in siedendem Alkohol auflöst.

Sie bildet glänzend weisse Prismen, die sich in Alkohol und Wasser leicht lösen; wenn man die alkoholische Lösung abdampft, so zersetzen sie sich zum grössten Theile. Kaltes Wasser verändert sie auch nach und nach; beim Sieden mit Wasser entwickeln sie Oenanthylhydrür und die Flüssigkeit enthält sodann zweifach schwefligsaures Ammoniak.

---

1) Tilley (1848), Ann. der Chem. und Pharm. LXVII. p. 113; Journ. für prakt. Chem. XLV. p. 314.

Schwefligsaures Oenanthyl-Natron, zweifach schwefligsaures Oenanthylaldehyd-Natron[1]), $C_{14} H_{13} Na S_2 O_6 + 4 Aq$. Zur Darstellung dieser Verbindung schüttelt man in der Kälte das rohe Product der Destillation des Ricinusöles mit einer concentrirten Lösung von zweifach schwefligsaurem Natron, oder man löst in der Wärme dasselbe Product in der verdünnten Lösung des schwefligsauren Salzes. Im ersteren Falle erhält man sogleich eine krystallinische Masse; im letzteren Falle scheidet sich beim Erkalten eine deutlich krystallisirte Substanz aus. Die auf die eine oder die andere Art dargestellte Verbindung lässt man auf einem Filter trocknen, löst sie dann in siedendem Weingeist und filtrirt heiss; aus der weingeistigen Lösung scheiden sich bald schöne zusammengewachsene Blättchen aus, deren Menge nach und nach so zunimmt, dass sie die ganze Flüssigkeit erfüllen. Man presst das Product aus, wäscht es mit kaltem Weingeist, so lange als es noch nach Acroleïn riecht, und trocknet es auf Fliesspapier. Um es gut krystallisirt zu erhalten, löst man es in vielem siedenden Weingeist, oder in einer kleinen Menge warmen Wassers.

Die auf diese Weise dargestellte Verbindung bildet stark glänzende, zusammengewachsene Blättchen, die stark nach Oenanthylhydrür riechen und sich fettig anfühlen. Sie lösen sich sehr leicht in kaltem Wasser; eben so in warmem, ohne sich zu verändern. Sie lösen sich leicht in warmem Alkohol, aber fast gar nicht in kaltem.

Ihre wässrige Lösung fällt Baryt-, Blei- und Silbersalze reichlich; die Niederschläge enthalten Oenanthylhydrür chemisch gebunden. Wenn man die wässrige Lösung bis zum Sieden erhitzt, so scheiden sich Tröpfchen von Oenanthylhydrür ab; diese Zersetzung wird besonders durch eine Säure oder ein Alkali begünstigt.

Ammoniak giebt mit der Lösung der Natronverbindung einen reichlichen käsigen Niederschlag, welcher bald verschwindet, während ölige Tröpfchen sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammeln.

Brom und Chlor zersetzen auch bei gewöhnlicher Temperatur die gelöste Verbindung, das Jod hingegen erst in der Wärme.

---

1) Bertagnini (1852), Ann. der Chem. und Pharm. LXXXV. p. 278.

Gechlortes Derivat des Oenanthylhydrürs.

§ 1140. Trichlorönanthylhydrür[1], $C_{14} H_{11} Cl_3 O_2$. Das Oenanthylhydrür absorbirt das Chlorgas mit Leichtigkeit. Das Product ist schwerer als Wasser und bildet ein wenig flüssiges Oel von angenehmem Geruch, der an den des Kautschuks erinnert. Bei der Destillation schwärzt es sich und entwickelt Salzsäure.

Wasserfreie Oenanthylsäure.

Zusammensetzung: $C_{28} H_{26} O_6 = C_{14} H_{13} O_3, C_{14} H_{13} O_3$.

§ 1140 a. Diese Verbindung[2] bildet sich bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorür auf önanthylsaures Kali. Es ist nicht vortheilhaft önanthylsauren Baryt anzuwenden, da die wasserfreie Säure schwierig aus den unlöslichen Salzen abgeschieden werden kann.

Sie ist ein wasserhelles Oel von 0,92 spec. Gew. bei 11°. Ihr Geruch erinnert an den der wasserfreien Caprylsäure; beim Erwärmen wird er angenehm.

Concentrirtes Ammoniak verwandelt sie augenblicklich in Oenanthylamid (§ 1143 a).

Wasserfreie Benzoë-Oenanthylsäure. Siehe § 1514, *Wasserfreie Oenanthyl-Benzoësäure.*

Wasserfreie Cumino-Oenanthylsäure. Siehe § 1855, *Wasserfreie Oenanthyl-Cuminsäure.*

Oenanthylsäure.

Synon.: Azoleïnsäure, Aboleïnsäure.

Zusammensetzung: $C_{14} H_{14} O_4 = C_{14} H_{13} O_3, HO$.

§ 1141. Diese Säure[3] bildet sich durch directe Oxydation des Oenanthylhydrürs.

Man erhält sie bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Talg,

---

1) Williamson (1847), Ann. der Chem. und Pharm. LXI. p. 44.

2) Chiozza und Malerba (1854), Ann. der Chem. und Pharm. XCI. p. 102; Journ. für prakt. Chem. LXIV. p. 32.

3) Laurent (1837), Ann. de Chim. et de Phys. LXVI. p. 173; Tilley, a. a. O.; Bussy, a. a. O.

Oelsäure, Wachs und die meisten Fette. Das Ricinusöl eignet sich besonders zu ihrer Darstellung (Tilley).

Zur Darstellung der Oenanthylsäure erhitzt man Ricinusöl mit Salpetersäure, so dass die flüchtigen Producte sich verdichten. Die Einwirkung ist ausserordentlich heftig, weshalb man am besten nicht über freiem Feuer operirt. Die Oxydation muss, je nach der Concentration der Säure mehrere Tage lang fortgesetzt werden; sobald sich keine salpetrigen Dämpfe mehr entwickeln, nimmt man die Retorte vom Feuer. Man findet sodann in dem Recipienten Salpetersäure, Wasser und Oenanthylsäure. Der Rückstand giebt mit Wasser gemengt und destillirt, noch eine neue Menge der Säuren; in der Retorte bleibt Korksäure und Oxalsäure zurück. Man rectificirt die Oenanthylsäure mit Wasser, da sie für sich allein nicht unverändert überdestillirt werden kann. Man trocknet sie über wasserfreier Phosphorsäure, da sie Chlorcalcium auflöst.

Bussy stellt die Oenanthylsäure durch Destillation von Oenanthylhydrür mit Salpetersäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, dar.

Die Oenanthylsäure ist ein wasserhelles Oel von angenehm aromatischem Geruch und beissendem Geschmack. Sie ist sehr wenig löslich im Wasser, dem sie jedoch ihren Geruch mittheilt. Sie ist löslich in Salpetersäure, Alkohol und Aether. Sie beginnt bis zu 148° zu sieden; ein Theil verflüchtigt sich dabei; wenn man sie aber auf dieser Temperatur erhält, so schwärzt sie sich und zersetzt sich unter Bildung brenzlicher Producte, so dass sie nicht allein destillirt werden kann.

Sie verbrennt mit heller Flamme, ohne viel Russ zu verbreiten. Sie wird bei —17° noch nicht fest.

Mit Kalihydrat geschmolzen, entwickelt sie Wasserstoffgas unter Bildung eines eigenthümlichen Salzes.

Wenn man die Oenanthylsäure mit überschüssigem Kalikalk destillirt, so erhält man gasförmige Kohlenwasserstoffe C_4H_4, C_6H_6, C_8H_8 und ein Gemenge mit diesen letzteren homologer flüssiger Kohlenwasserstoffe [1]).

---

1) Cahours, Compt. rend. XXXI. p. 144.

Metallderivate der Oenanthylsäure. Oenanthylsaure Salze.

§ 1142. Die neutralen önanthylsauren Salze haben die allgemeine Formel:

$$C_{14} H_{13} M O_4 = C_{14} H_{13} O_3, MO.$$

Das önanthylsaure Kali erhält man durch Neutralisation von kohlensaurem Kali mit Oenanthylsäure; es krystallisirt nicht und erstarrt beim Abdampfen zu einer dicken, durchscheinenden Masse.

Das önanthylsaure Baryt, $C_{14} H_{13} Ba O_4$ bildet sich beim Sieden von kohlensaurem Baryt mit einer alkoholischen Lösung von Oenanthylsäure, bis zur Neutralisation der Flüssigkeit. Man muss noch heiss filtriren; beim Erkalten scheidet sich das Salz in schönen, in Aether unlöslichen, in Wasser und Alkohol löslichen Schuppen ab.

Das önanthylsaure Kupferoxyd krystallisirt in schönen grünen Nadeln, die sich in Alkohol, nicht aber in Wasser lösen.

Das önanthylsaure Silberoxyd, $C_{14} H_{13} Ag O_4$ wird durch Fällen einer neutralen Lösung von Oenanthylsäure in Ammoniak durch salpetersaures Silberoxyd dargestellt; es scheidet sich als flockiges Pulver ab.

Bei der Destillation des Silbersalzes erhält man ausser Oenanthylsäure auch eine kleine Menge einer pechartigen Substanz.

Methyl-, Aethyl- .... Derivate der Oenanthylsäure. Oenanthylsaure Aether.

§ 1143. Oenanthylsaures Aethyloxyd[1]), $C_{18} H_{18} O_4 = C_{14} H_{13} (C_4 H_5) O_4$. Man erhält es, indem man salzsaures Gas durch eine Auflösung von Oenanthylsäure in absolutem Alkohol leitet, sodann, um die freie Säure zu neutralisiren, zu dem Gemenge kohlensaures Kali setzt und endlich destillirt.

Der Aether wird über Chlorcalcium getröcknet und in einem Kohlensäurestrom rectificirt, da er an der Luft beim Sieden sich verändert.

---

1) Tilley (1841), Ann. der Chem. und Pharm. XXXIX. p. 162.

Der Oenanthäther bildet eine farblose Flüssigkeit, die leichter ist als Wasser und höchst angenehm aromatisch riecht, süsslich schmeckt und den Gaumen unangenehm afficirt. Er brennt mit leuchtender, nicht russender Flamme, und erstarrt bei sehr niederer Temperatur zu einer krystallinischen Masse.

Oenanthylamid.

Zusammensetzung: $C_{14} H_{15} N O_2 = N H_2 (C_{14} H_{13} O_2)$.

§ 1143 a. Dieses Amid[1]) bildet sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf wasserfreie Oenanthylsäure.

Es krystallisirt aus seiner Lösung in verdünntem siedendem Alkohol in kleinen Blättchen; zuweilen beginnt die Krystallisation erst einige Zeit nach dem vollständigen Erkalten der Flüssigkeit.

Oenanthylsaures Phenyloxyd.

Zusammensetzung: $C_{26} H_{18} O_4 = C_{14} H_{13} (C_{12} H_5) O_4$.

§ 1143 b. Ein zwischen 275 und 280° siedendes Oel, das sich bei der Einwirkung von Oenanthylchlorür auf Phenyloxydhydrat bildet (Cahours).

III. *Die Korksäuregruppe.*

§ 1144. Diese Gruppe umfasst bis jetzt nur die Korksäure und ihre Amide, sowie die Derivate derselben.

Korksäure.

Syn.: Suberylsäure.

Zusammensetzung: $C_{16} H_{14} O_8 = C_{16} H_{12} O_6, 2 H O$.

§ 1145. Diese Säure[2]) wurde zuerst bei der Behandlung des Korkes (im Latein. *Suber*) mit Schwefelsäure erhalten; später fand

---

1) Chiozza und Malerba (1854), a. a. O.

2) Brugnatelli (1781), Crell's Journ. I. p. 145; Bouillon-Lagrange, Ann. de Chim. et de Phys. XXIII. p. 42; Chevreul, Ann. de Chim. XCVI. p. 141; Ann. de Chim. et de Phys. LXII. p. 323; Brandes, Schweigg. Journ. XXXII. p. 393; Bussy, Journ. de Pharm. VIII. p. 107; XIX. p. 425; Boussingault, Journ. de Chim. méd. XII. p. 118; Laurent, Ann. de Chim. et de Phys. LXVI. p. 657; Bromeis, Ann. der Chem. und Pharm. XXXV. p. 96.

man, dass sie auch bei der Einwirkung von Salpetersäure auf verschiedene fette Säuren (Oelsäure, Stearinsäure, Margarinsäure) und Fette (Leinöl, Ricinusöl) entsteht.

Um die Säure aus Kork darzustellen, erwärmt man 1 Th. fein geschnittenen und geraspelten Kork in einer Retorte mit 6 Th. Salpetersäure von 1,26 spec. Gewicht so lange, als sich noch rothe Dämpfe zeigen; das Destillat wird wiederholt zurückgegossen. Der Kork löst sich dabei zum grössten Theile auf. Nach vollendeter Reaction verdampft man die Flüssigkeit im Wasserbade unter fortwährendem Umrühren bis zur Syrupsconsistenz. Dadurch wird der grösste Theil der überschüssigen Salpetersäure ausgetrieben. Zu dem Rückstande bringt man siedendes Wasser, trennt die unlöslichen Theile vermittelst eines Filters, und dampft das Filtrat von Neuem ab, bis sich daraus beim Erkalten weisse pulverförmige Korksäure absetzt. Zugleich bilden sich Krystalle von Oxalsäure. Man löst die pulverförmige Säure in einer kleinen Menge siedendem Wasser und filtrirt die Lösung sogleich; die Korksäure scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit ab. Zuweilen enthält sie noch eine kleine Menge oxalsauren Kalk; in diesem Falle muss man sie in Ammoniak lösen und daraus durch eine Säure fällen.

Die Bereitung der Korksäure nach dem eben angegebenen Verfahren ist wenig vortheilhaft, darum ist die Darstellung dieser Säure aus fetten Säuren bei Weitem vorzüglicher. Am einfachsten wendet man das Gemenge von fetten Säuren an, woraus die Stearinkerzen bestehen. Man lässt es mit 2—3 Th. Salpetersäure sieden; nach Verlauf von etwa einer halben Stunde wird die Reaction so lebhaft, dass die Masse überzusteigen sucht. Nachdem die Gasentwickelung aufgehört hat, setzt man eine neue Portion Salpetersäure hinzu und fährt fort zu erhitzen. Gegen das Ende ist die Reaction sehr schwach: das Destillat muss von Zeit zu Zeit zurückgegossen und das Sieden unterhalten werden, bis Alles aufgelöst ist. Sodann dampft man die Flüssigkeit auf ihr halbes Volumen ein; beim Erkalten erstarrt sie zu einer beinahe festen Masse, die man auf einem Trichter abtropfen lässt und durch Abwaschen mit Wasser von der Mutterlauge befreit. Sie wird durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt.

Der Kork enthält eine wachsähnliche Substanz, welche wahrscheinlich beim Einwirken von Salpetersäure in Korksäure übergeht. Dieselbe wachsähnliche Substanz scheint auch in der Rinde der Birke,

des Kirschen- und Pflaumenbaumes u. s. w. enthalten zu sein: wenigstens bilden diese Rinden auch unreine Korksäure.

§ 1146. Die Korksäure erscheint als ein weisses, erdiges farbloses Pulver von schwach saurem Geschmack, welches Lakmus röthet. An der Luft wird es nicht verändert; bei 125° schmilzt es und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse.

Bei stärkerem Erhitzen siedet es und sublimirt, wobei sich ein dicker, stechend riechender Rauch entwickelt, der sich zu langen Nadeln verdichtet. Es bleibt ein geringer Kohlerückstand. Sie destillirt in Gestalt eines Oeles, welches beim Erkalten zu einer Krystallmasse erstarrt.

Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser; sie braucht zu ihrer Lösung 100 Th. Wasser von 9° und 86 Th. Wasser von 12°; bei 84° löst das Wasser $^1/_5$ seines Gewichts, und in der Siedehitze löst sich die Säure in 1,87 Th. Wasser. Im feuchten Zustande erhitzt, schmilzt die Korksäure bei 54° und erstarrt bei 52°. Sie löst sich in 4,56 Th. wasserfreiem Alkohol bei 10°, und in 0,87 Th. siedendem Alkohol; beim Erkalten der warmen Lösung setzt sie sich pulverförmig ab, wobei die ganze Flüssigkeit erstarrt. Sie löst sich in 10 Th. Aether von 4° und in 6 Th. siedendem Aether. Siedendes Terpentinöl löst ein dem seinigen gleiches Gewicht auf; bei 12° enthält die Lösung nur noch 0,06 Th. Säure, bei 5° nur noch 0,05. Die Korksäure kann auch fetten Körpern incorporirt werden.

Mit Kali geschmolzen, entwickelt die Korksäure Wasserstoffgas, ohne sich dabei zu schwärzen; Schwefelsäure entwickelt sodann aus dem Rückstand eine flüssige flüchtige Säure, deren Geruch dem der Essigsäure ähnelt.

Durch fortgesetztes Sieden mit Salpetersäure wird sie zersetzt.

Ihre wässrige Lösung fällt nur neutrales essigsaures Bleioxyd; der Niederschlag ist in Wasser und Alkohol vollkommen löslich. Mit Ammoniak gesättigt, fällt sie die Lösungen von Chlorbaryum, Chlorcalcium und Chlorstrontium erst auf Zusatz von Alkohol; mit neutralen Silber-, Quecksilber-, Zink- und Zinnsalzen bildet sie sogleich weisse Niederschläge; schwefelsaures Kupferoxyd wird bläulichgrün, schwefelsaures Eisenoxyd rothbraun gefällt.

§ 1147. Die Namen Suberon und Suberylwasserstoff

sind einer Substanz ertheilt worden [1]), welche sich bei der Umwandelung der Korksäure bildet, deren chemische Natur aber noch nicht festgestellt ist.

Bei der Destillation von Korksäure mit überschüssigem Kalk, geht ein braunes, dickes, angenehm riechendes Oel über. Sie enthält Suberon, sowie Kohlenwasserstoffe (Benzol?), deren Zusammensetzung nicht bekannt ist. Man destillirt das Product, bis sein Siedepunkt bis auf 178° gestiegen ist; die Kohlenwasserstoffe gehen zuerst über, und das Suberon bleibt in der Retorte nebst einer schwarzen pechartigen Masse zurück, von der man es durch abermalige Destillation befreit.

Es ist eine farblose, aromatisch riechende, bei 176° siedende Flüssigkeit, die bei — 12° noch nicht fest wird. Ihre Dampfdichte beträgt 4,392. An der Luft wird sie allmälig sauer.

Beim Sieden mit Salpetersäure bildet sich Korksäure (Boussingault), sowie eine grosse Menge einer anderen Säure, die in feinen Nadeln krystallisirt (Tilley).

Chlor greift es lebhaft an und wenn man nicht abkühlt, schwärzt sich die Masse. Das gechlorte Product kann nicht destillirt werden, ohne dass es sich schwärzt; behandelt man dieses Product mit weingeistiger Kalilösung und setzt sodann Wasser hinzu, so schlägt sich ein ölartiger Körper nieder, der einige Analogie mit dem Benzoësäureäther zeigt.

Die Analysen des Suberons gaben:

	Boussingault.	*Tilley.*	$C_{16}H_{14}O_2$.	$C_{14}H_{12}O_2$.
Kohlenstoff	75,1	75,6	76,2	75,0
Wasserstoff	10,8	11,2	11,1	10,7.

Mit Hülfe der Formel $C_{16}H_{14}O_2$ kann die Bildung des Suberons unmöglich erklärt werden; mit der Formel $C_{14}H_{12}O_2$ hätte man:

$$\underbrace{C_{16}H_{14}O_8}_{\text{Korksäure.}} = \underbrace{C_{14}H_{12}O_2}_{\text{Suberon.}} + 2\,CO_2 + 2\,HO.$$

Es bleibt aber noch die Bildung der Producte, welche das Suberon begleiten, zu erklären, ferner die Reaction zu verdeutlichen, durch welche das Suberon bei der Einwirkung von Salpetersäure in

1) Boussingault, Journ. de Chim. méd. Mai 1836; Ann. der Chem. und Pharm. XIX. p. 308; Tilley, Ann. der Chem. und Pharm. XXXIX. p. 166.

Suberon übergeht. Dieser Gegenstand erfordert neue Untersuchungen.

Metallderivate der Korksäure. Korksaure Salze.

§ 1148. Die Korksäure ist eine zweibasische Säure; die neutralen korksauren Salze enthalten

$$C_{16}H_{12}M_2O_8 = C_{16}H_{12}O_6, 2MO.$$

Die korksauren Salze werden durch die Mineralsäuren gefällt. Sie zersetzen sich bei der trocknen Destillation und geben ein Sublimat von Korksäure.

Das *Ammoniaksalz* krystallisirt in abgeplatteten vierseitigen Nadeln, die sich sublimiren lassen und in Wasser leicht lösen.

Das *Kalisalz* krystallisirt nur schwierig; die Krystalle sind verworren und sind gewöhnlich blumenkohlähnlich. Es ist vollkommen neutral. Beim Erhitzen schmilzt es, ehe es sich zersetzt. Es ist leicht löslich in Wasser und zieht etwas die Feuchtigkeit aus der Luft an.

Das *Natronsalz* krystallisirt in vierseitigen Säulen. Es schmilzt, ehe es sich zersetzt, löst sich in dem gleichen Gewicht kaltem Wasser und zieht Feuchtigkeit an.

Das *Barytsalz* ist pulverförmig, wenig löslich und schmelzbar. Es bedarf zu seiner Lösung 59 Th. kaltes Wasser und 16½ Th. siedendes Wasser.

Das *Strontiansalz* ähnelt dem Barytsalz; es ist löslich in 21 Th. kaltem Wasser und in 12,8 Th. siedendem Wasser.

Das *Kalksalz* nähert sich durch seine Eigenschaften dem vorstehenden Salze. Es löst sich in 39 Th. kaltem und in 9 Th. siedendem Wasser.

Das *Magnesiasalz* trocknet zu einer pulverförmigen, weissen, in der gleichen Gewichtsmenge Wasser löslichen Masse ein.

Das *Thonerdesalz* ist nicht krystallisirbar und löslich. Korksaures Ammoniak bewirkt in einer gesättigten Alaunlösung einen Niederschlag.

Das *Zinksalz* ist ein weisser Niederschlag.

Das *Manganoxydulsalz* ist löslich in Wasser; seine Lösung trocknet zu einer warzenförmigen Masse ein.

Das *Eisenoxydulsalz* ist ein weisser Niederschlag; das *Eisenoxydsalz* ist ein brauner Niederschlag.

Das *Kobaltoxydulsalz* ist roth.

Das *Kupferoxydsalz* ist grünlich blau und in Wasser unlöslich.

Das *Zinnsalz* ist ein weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Das *Quecksilberoxydulsalz* ist ein weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Das *neutrale Bleisalz*, $C_{16}H_{12}Pb_2O_8$ ist ein weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag; beim Trocknen bei + 100° wird er wasserfrei. Das *basische Bleisalz*, $C_{16}H_{12}Pb_2O_8$, $2PbO$ wird erhalten, indem man das neutrale Salz mit basisch essigsaurem Bleioxyd digerirt. Es ist weiss, pulverförmig, in Wasser unlöslich.

Das *Silbersalz*, $C_{16}H_{12}Ag_2O_8$ ist ein weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Methyl-, Aethyl-Derivate der Korksäure. Korksäureäther.

§ 1149. Korksaures Methyloxyd[1]), $C_{20}H_{18}O_8 = C_{16}H_{12}(C_2H_3)_2O_8$. Dieser Aether wird mit 2 Th. Korksäure, 1 Th. Schwefelsäure und 4 Th. Holzgeist dargestellt. Es hat dieselben Eigenschaften wie das korksaure Aethyloxyd. Sein spec. Gew. = 1,014 bei 18°.

Korksaures Aethyloxyd[2]), Korksäureäther, $C_{24}H_{22}O_8 = C_{16}H_{12}(C_4H_5)_2O_8$. Man erhält diesen Aether durch Kochen von 2 Th. Korksäure mit 1 Th. Schwefelsäure und 4 Th. Alkohol; der Aether bleibt in der Retorte. Man erhält ihn ferner, indem man die Lösung der Korksäure in Alkohol mit salzsaurem Gase sättigt.

Der Korksäureäther ist sehr beweglich, farblos, von schwachem Geruche und einem Geschmacke, der an ranzige Nüsse erinnert. Er löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether. Sein spec. Gew. = 1,003 bei 18°; er beginnt bei etwa 260° zu sieden und destillirt unverändert über.

---

1) Laurent (1837), Ann. de Chim. et de Phys. LXVI. p. 160.

2) Laurent, a. a. O.; Bromeis, Ann. der Chemie und Pharm. XXXV. p. 101.

Salpetersäure scheint ihn in der Kälte nicht anzugreifen; unter Mitwirkung der Wärme zersetzt er sich aber leicht und liefert beim Erkalten Korksäure. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn in der Wärme auf; bei gelindem Erhitzen zersetzt er sich. Wässrige Kalilösung verändert ihn kaum; weingeistige Kalilösung verwandelt ihn aber schnell in korksaures Kali.

Das *zweifach gechlorte korksaure Aethyloxyd*, Chlorkorksäureäther, $C_{24}H_{20}Cl_2O_8$ ist ein öliges Product, das man erhält, indem man in der Wärme Chlorgas durch Korksäureäther leitet.

Amide der Korksäure.

§ 1150. Die Amide der Korksäure deriviren vom Typus Ammoniak(NH_3, NH_3) oder vom Typus Ammoniumoxydhydrat (NH_3, 2HO), in welchen die Typen H_2 durch $(C_8H_6O_2)_2$ ersetzt worden sind:

Suberamid	$C_{16}H_{16}N_2O_4 = N_2H_4(C_8H_6O_2)_2$,
Diphenyl-Suberamid oder Suberanilid	$C_{40}H_{24}N_2O_4 = N_2H_2(C_{12}H_5)_2, (C_8H_6O_2)_2$,
Phenyl-Suberaminsäure oder Suberanilsäure	$C_{28}H_{19}N\ O_6 = \left.\begin{matrix} NH(C_{12}H_5)(C_8H_6O_2)_2.O \\ HO \end{matrix}\right\}$.

§ 1151. Suberamid[1]), $C_{16}H_{16}N_2O_4$. Leitet man Ammoniakgas in eine Lösung von Korksäureäther in absolutem Alkohol, so bildet sich ein krystallinischer Absatz, welcher Suberamid zu sein scheint. Man wäscht ihn mit etwas Alkohol und krystallisirt ihn in der Wärme aus Alkohol um.

Phenyl-Suberamid[2]), Anilo-Suberamid, Suberanilid, $C_{40}H_{24}N_2O_4$. Wenn man ein Gemenge von ungefähr gleichem Volumen trocknem Anilin und geschmolzener Korksäure schmilzt, so entwickelt sich Wasser und zugleich löst sich die Säure auf. Man erhält das Gemenge ungefähr 10 Minuten lang bei einer dem Siedepunkt nahe liegenden Temperatur im Schmelzen; sodann setzt man ein gleiches Volumen Alkohol hinzu, der das Gemenge sogleich auf-

1) Laurent (1842), Revue scientif. X. p. 123.

2) Laurent und Gerhardt (1848), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXIV. p. 184; Ann. der Chem. und Pharm. LXVIII. p. 15; Pharm. Centralbl. 1849 p. 81; Liebig und Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 604.

löst; nach einigen Sekunden aber erstarrt die Flüssigkeit zu einer Masse; man löst Alles in siedendem Alkohol und stellt die Flüssigkeit zum Krystallisiren hin. Die Lösung füllt sich an mit Blättchen von Phenyl-Suberamid; man setzt sodann Wasser hinzu, wodurch noch grössere Mengen gefällt werden, während die Phenyl-Suberaminsäure aufgelöst bleibt.

Das Phenyl-Suberamid bildet perlmutterglänzende Blättchen, die unter dem Mikroskope als unvollkommen ausgebildete rechtwinklige Tafeln erscheinen, sich wenig in kaltem Wasser, nicht in Aether lösen. In siedendem Aether und Alkohol sind sie leicht löslich.

Es schmilzt bei 183° und krystallisirt beim Erkalten. Durch Ammoniak und siedendes Kali wird es nicht angegriffen.

Schmelzendes Kalihydrat verwandelt es in Korksäure und Anilin.

Bei der Destillation liefert es ein Oel, das beim Erkalten erstarrt; es bleibt dabei ein geringer Kohlenrückstand. Das in siedendem Alkohol gelöste Sublimat giebt beim Erkalten perlmutterglänzende Blättchen, die unter dem Mikroskop aber ein anderes Ansehen zeigen.

§ 1152. Suberaminsäure. Diese Säure ist isolirt noch nicht dargestellt worden.

§ 1153. Phenyl-Suberaminsäure[1], Suberanilsäure, Anilo-Suberamidsäure, $C_{28}H_{19}NO_6$. Die weingeistige Lösung, aus welcher das Phenyl-Suberamid (§ 1149) niedergeschlagen worden ist, enthält eine grosse Menge Phenyl-Suberaminsäure; man dampft zur Verjagung des Alkohols ab; dabei scheidet sich ein bräunliches Oel ab, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Man löst die Masse in siedendem Alkohol, wobei noch etwas Suberanilid zurückbleibt, und fällt die Lösung mit Salzsäure.

Wenn man die Lösung des phenyl-suberaminsauren Ammoniaks siedend mit einem geringen Ueberschuss von Salzsäure fällt, so scheidet sich die Phenyl-Suberaminsäure beim Erkalten nach und nach als etwas gefärbtes Oel aus; wenn die Temperatur hinreichend abgekühlt ist, krystallisirt die wässrige Flüssigkeit zu einer Masse und das Oel erstarrt. Die Säure bildet in diesem Zustande krystallinische Blättchen ohne bestimmte Form, ist unlöslich in kaltem

1) Laurent und Gerhardt (1848), a. a. O.

Wasser, wenig löslich in siedendem. Die Lösung reagirt sauer. In Aether löst sie sich leicht und scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten in lanzenförmigen Prismen aus.

Schmelzendes Kali entwickelt daraus Anilin.

Bei der trocknen Destillation liefert sie eine ölartige, beim Erkalten fest werdende Substanz; Chlorkalk verräth die Gegenwart von Anilin. Behandelt man die Substanz mit einer kleinen Menge Aether, so löst sich das Oel leicht unter Zurücklassung eines weissen Pulvers, das sich in einer grossen Menge siedendem Alkohol und Aether löst, aus welchen Flüssigkeiten es sich krystallinisch abscheidet. Dieses Product ist unlöslich in Kali und in siedendem Ammoniak; schmelzendes Kali entwickelt daraus Anilin. Es ist demnach wahrscheinlich Phenyl-Suberimid (Suberanil).

Die trockne Destillation der Phenyl-Suberaminsäure giebt zugleich einen reichlichen Kohlenrückstand.

Die Phenyl-Suberaminsäure löst sich leicht, besonders in der Wärme, in Ammoniak auf.

Das *Ammoniaksalz* krystallisirt in kleinen, in Wasser ziemlich leicht löslichen Körnern; die wässrige Lösung wird durch Chlorkalk nicht gefällt.

Das *Barytsalz* wird durch Fällen von Chlorbaryum mit dem Ammoniaksalz dargestellt; es löst sich leicht in siedendem Wasser und krystallisirt daraus in wolligen Flocken.

Das *Kalksalz* ist ein weisser, in warmem Wasser löslicher Niederschlag, den man vermittelst Chlorcalcium und phenyl-suberaminsaurem Ammoniak erhält.

Das *Kupfersalz*, durch doppelte Zersetzung erhalten, ist ein hellblauer, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Das *Eisensalz* ist ein weissgelber Niederschlag, der durch Fällen von schwefelsaurem Eisenoxydul mit phenyl-suberaminsaurem Ammoniak entsteht.

Das *Bleisalz* ist ein weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Das *Silbersalz*, $C_{28}H_{18}AgNO_6$ ist ein weisser Niederschlag.

Caprylsäurereihe.

§ 1154. Diese Reihe, deren Stamm die Caprylsäure ist, umfasst folgende beiden Gruppen:

I. die *Heptylgruppe*,
II. die *Caprylsäuregruppe*.

Diesen Gruppen entsprechen Homologe in den höheren und in den niederen Reihen. In den letzteren sind der Heptylgruppe homolog: die Methylgruppe (§ 318); die Aethylgruppe (§ 378); die Tritylgruppe (§ 1023); die Tetrylgruppe (1047); die Amylgruppe (§ 1078) und die Hexylgruppe (§ 1133). Der Caprylsäuregruppe sind homolog: die Ameisensäuregruppe (§ 126); die Essigsäuregruppe (§ 424); die Propionsäuregruppe (§ 899); die Buttersäuregruppe (§ 1027); die Valeriansäuregruppe (§ 1056); die Capronsäuregruppe (§ 1121) und die Oenanthylsäuregruppe (§ 1136).

I. *Die Heptylgruppe.*

§ 1155. Diese Gruppe ist die siebente (vom griechischen ἑπτά, sieben) unter den homologen Gruppen, welche Alkohole enthalten.

Es ist noch kein Körper bekannt, welcher dieser Gruppe mit Bestimmtheit angehört.

(Nach Wills[1]) ist der Alkohol, welcher beim Einwirken von Kali auf Ricinusöl und Ricinolsäure entsteht, nicht Caprylalkohol, sondern *Oenanthylalkohol* oder *Heptyloxydhydrat* $C_{14}H_{16}O_2$; es

1) Wills (1854), The Quart. Journ. of the chemic. Soc. VI. p. 307; Journ. für prakt. Chem. LXI. p. 259.

ist nicht unwahrscheinlich, dass bei dieser Reaction beide Alkohole sich bilden; vergl. § 1168.)

II. *Die Caprylsäuregruppe.*

§ 1156. Eben so wie in den homologen Gruppen, lässt sich auch in der Caprylsäuregruppe ein Radikal $C_{16}H_{15}O_2$ (*Capryl*) annehmen.

Caprylhydrür.

Synon.: Aldehyd der Caprylsäure

Zusammensetzung: $C_{16}H_{16}O_2 = C_{16}H_{15}O_2, H$.

§ 1157. Dieser Körper ist isolirt noch nicht dargestellt worden. Vielleicht findet er sich in der öligen Flüssigkeit, welche das Caprylon bei der trocknen Destillation des caprylsauren Baryts begleitet. Diese Flüssigkeit bräunt sich beim Erhitzen mit Kali und giebt mit ammoniakalischer Silberlösung einen Metallspiegel.

Nach Limpricht [1]) bildet sich bei der Destillation von Ricinusöl oder der daraus dargestellten Seifen mit Kali weder Caprylalkohol, wie von Moschnin, Cahours und Bouis angegeben worden ist, noch Oenanthylalkohol, wie Wills und Railton behaupten, sondern *Caprylaldehyd.* Limpricht schied diesen Körper aus den rohen Destillationsproducten mittelst zweifach schwefligsauren Kalis ab.

Das so erhaltene *schwefligsaure Caprylaldehyd-Kali*, $C_{16}H_{15}KO_2, 2SO_2 + 3$ Aq. ist krystallinisch; beim Auflösen in heissem Wasser scheidet sich daraus reines Caprylaldehyd ab, das man über Chlorcalcium trocknet und rectificirt.

Es siedet constant bei 178°. Es wird an der Luft sauer, wie jedes andere Aldehyd.

Es gab bei der Analyse:

	Limpricht.			$C_{16}H_{16}O_2$.
Kohlenstoff	74,45	74,7	74,8	75,0
Wasserstoff	12,43	13,1	13,1	12,5
Sauerstoff	„	„	„	12,5
				100,00.

1) Limpricht (1855), Ann. der Chem. und Pharm. XCIII. p. 242.

Methyl-, Aethyl .... Derivate des Caprylhydrürs.

§ 1158. Caprylon [1]), Heptylcaprylür, $C_{30}H_{30}O_2 = C_{14}H_5, C_{16}H_{15}O_2$. Man erhält es bei der trocknen Destillation von caprylsaurem Baryt. Es ist vortheilhaft, dieses Salz mit überschüssigem Kalk gemengt zu destilliren und dafür zu sorgen, dass die ganze Substanz möglichst schnell erhitzt werde.

Es bildet sich auf diese Weise eine ölartige Flüssigkeit, die nach einiger Zeit zu einer butterähnlichen Masse erstarrt. Man krystallisirt diese Masse aus siedendem Weingeist um.

Bei der Destillation von reinem, caprylsaurem Baryt erhält man nur sehr wenig Caprylon; das Product ist flüssig und enthält nur wenige Flocken von Caprylon suspendirt. Zugleich bleibt ein stark kohliger Rückstand.

Das Caprylon ist eine weisse, krystallinische, dem chinesischen Wachse ähnliche Masse, die aus der weingeistigen Lösung in seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Sie ist geschmacklos und von schwachem, wachsartigem Geruche. Sie ist leichter als Wasser, sinkt aber in Alkohol von 0,89 zu Boden; sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol und Oelen. Sie schmilzt bei 40° und erstarrt bei 38° zu einer krystallinischen Masse. Sie siedet bei 178° und destillirt unverändert über.

Durch Kali wird es nicht angegriffen. Salpetersäure greift es in der Kälte nicht an, in der Wärme findet dagegen heftige Reaction statt, das Product ist gelb und löst sich in den Alkalien; es bildet verpuffende Salze und scheint eine Nitrosäure zu sein.

Wasserfreie Caprylsäure.

Synon.: Caprylsaure Caprylsäure, Caprylsäureanhydrid.

Zusammensetzung: $C_{32}H_{30}O_6 = C_{16}H_{15}O_3, C_{16}H_{15}O_3$.

§ 1159. Man erhält diesen Körper [2]) durch Behandeln von caprylsaurem Baryt mit Phosphoroxychlorür. Die Reaction erfolgt

---

1) Guckelberger (1849), Ann. der Chemie und Pharm. LXIX. p. 201.

2) Chiozza (1852), Compt. rend. XXXV. p. 865; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXV. p. 229; Journ. für prakt. Chem. LVIII. p. 219; Pharm. Centralbl. 1853 p. 41; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1852 p. 454.

unter geringer Temperaturerhöhung und das Gemenge verwandelt sich in einen Brei, aus welchem man durch alkoholfreien Aether die wasserfreie Caprylsäure leicht ausziehen kann. Die ätherische Lösung wird mit schwacher Kalilauge und nach dem Entwässern über Chlorcalcium der Aether durch Verdampfen im Wasserbade verflüchtigt.

Sie ist ein wasserhelles, leicht bewegliches, fettig anzufühlendes Oel, leichter als Wasser, besitzt einen ekelhaften Geruch, ähnlich dem des Johannisbrotes. Beim Erhitzen giebt sie Dämpfe, welche die Kehle stark reizen und aromatischer riechen, als das kalte Oel. Sie macht auf Papier Fettflecke und brennt mit leuchtender, wenig russender Flamme. In einer Mischung von Kochsalz und Eis erstarrt sie zu einer weissen Masse, die unter der Lupe krystallinisch erscheint. Einige Grade unter Null wird sie wieder flüssig.

Sie beginnt bei ungefähr 280° zu sieden; der Siedepunkt steigt aber gegen das Ende der Destillation auf 290°, wobei der Rückstand in der Retorte nach und nach eine dunklere Färbung annimmt und sich in stinkende Brenzproducte umwandelt. Die bei der Destillation zuerst übergehenden Antheile sind wasserhell und scheinen keine Veränderung erlitten zu haben.

Siedendes Wasser ist ohne Einwirkung auf die wasserfreie Caprylsäure; man kann sie selbst mit Wasser destilliren, ohne dass der Geruch des Productes die Gegenwart von wasserhaltiger Säure anzeigt; dennoch nimmt sie bei langem Stehen an feuchter Luft zum Theil Wasser auf. Concentrirte Kalilösung giebt damit beim Erwärmen caprylsaures Kali.

Wasserfreie Caprylsäure giebt mit Anilin eine krystallisirte Substanz (§ 1163).

Caprylsäure.

Syn.: Capransäure.

Zusammensetzung: $C_{16} H_{16} O_4 = C_{16} H_{15} O_3, HO$.

§ 1160. Diese Säure[1]) wird aus der Kuh- und Ziegenbutter, dem Cocosnussöl und Menschenfett erhalten, in welchen Substanzen

---

1) Lerch (1844), Ann. der Chemie und Pharm. XLIX. p. 223; Fehling, ibid. LIII. p. 399.

sie von anderen homologen fetten Säuren, wie Buttersäure, Capronsäure, Rutinsäure etc., begleitet ist. Sie findet sich auch im Schweiss, ferner in dem Fuselöl der Rübenmelasse und in dem Käse. Sie entsteht auch bei der Einwirkung von Salpetersäure auf viele Fettsubstanzen.

Man erhält sie nach Lerch aus dem Gemenge der Barytsalze bei der Behandlung der Ziegen- und Kuhbutter nach Chevreul's Methode (§ 1125); der am wenigsten lösliche Theil, der nach dem Behandeln dieses Gemenges zurückbleibt, besteht aus caprylsaurem und rutinsaurem (caprinsaurem) Baryt. Dieser wenig lösliche Theil wird in siedendem Wasser gelöst und die siedende Flüssigkeit filtrirt. Während des Erkaltens scheiden sich nach und nach glänzende Blättchen von rutinsaurem Baryt ab; die Mutterlauge wird abgegossen und bis auf $^1/_4$ des ursprünglichen Volumens verdampft; es bildet sich dadurch ein neuer Absatz von rutinsaurem Baryt. Man reinigt dieses Salz durch Umkrystallisiren. Die letzten Mutterlaugen enthalten caprylsauren Baryt; in der Sonnenwärme krystallisirt nach und nach das Salz in kleinen Körnern oder Warzen heraus.

Das Cocosnussöl eignet sich zur Darstellung der Caprylsäure besser als die Kuhbutter. Nach Fehling verseift man dieses Oel mit siedender Natronlauge, destillirt die Seife mit verdünnter Schwefelsäure (§ 1125) und behandelt das Destillat mit Baryt. Man erhält ein Gemenge von capronsaurem und caprylsaurem Baryt. Wenn man die Lösung dieses Gemenges bei einer Temperatur, die einige Grade unter dem Siedepunkt der Flüssigkeit liegt, abdampft, so bildet sich auf der Oberfläche eine sehr leichte Salzkruste, die sehr schnell einige Millimeter dick wird und aus einem Gemenge beider Salze besteht. Um den caprylsauren Baryt rein zu erhalten, darf man nur die Krystalle sammeln, die sich beim Erkalten der Flüssigkeit abscheiden (Chiozza).

Der caprylsaure Baryt wird mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt.

Die Caprylsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur von Salbenconsistenz und zeigt einen schwachen, nicht angenehmen Geruch, menschlichem Schweiss nicht unähnlich; dieser Geruch tritt beim Erwärmen deutlicher hervor. Sie krystallisirt bei 10° in feinen Nadeln; die feste Säure schmilzt bei 14—15°; geht das Erkalten langsam vor sich, so bemerkt man die Bildung von cholesterinähn-

lichen Blättchen. Sie siedet bei 236°; ihr Siedepunkt steigt jedoch bis auf 240°. Sie ist wenig löslich in Wasser; 100 Th. siedendes Wasser lösen nur 0,25 Th. Ihr spec. Gewicht = 0,99 bei 20°; ihre Dampfdichte beträgt 5,31 bei 270°.

Sie löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether.

Bei der Destillation mit überschüssigem Kali-Kalk liefert die Caprylsäure gasförmige, sowie flüssige, mit dem ölbildenden Gas homologe Kohlenwasserstoffe (Cahours).

Metallderivate der Caprylsäure. Caprylsaure Salze.

§ 1161. Die Caprylsäure ist eine einbasische Säure; die neutralen caprylsauren Salze enthalten:

$$C_{16}H_{15}MO_4 = C_{16}H_{15}O_3, MO.$$

Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, während die anderen Salze in Wasser äusserst wenig oder fast unlöslich sind. Mineralsäuren scheiden daraus die Caprylsäure als dickes Oel ab.

Das *Kali-* und *Natronsalz* sind nicht krystallisirbar.

Das *Barytsalz*, $C_{16}H_{15}BaO_4$ krystallisirt aus einer warm bereiteten Lösung in glänzenden Blättchen oder farblosen Körnern. Das trockne Salz besitzt Fettglanz; es enthält kein Krystallwasser. 100 Th. Wasser lösen 0,79 Th. bei 10° und 2 Th. bei 100°. Das Salz ist unlöslich in Alkohol und Aether.

Das *Bleisalz*, $C_{16}H_{15}PbO_4$ ist ein weisser, in Wasser wenig löslicher, an der Luft unveränderlicher Niederschlag, der unter 100° schmilzt.

Das *Silbersalz*, $C_{16}H_{15}AgO_4$ ist ein weisser, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag.

Methyl-, Aethyl-, Phenyl- .... Derivate der Caprylsäure. Caprylsaure Aether.

§ 1162. Sie sind caprylsaure Salze, in welchen das Metall durch Methyl, Aethyl, Phenyl etc. ersetzt worden ist[1]).

Caprylsaures Methyloxyd, $C_{18}H_{18}O_4 = C_{16}H_{15}(C_2H_3)O_4$. Es ist ein sehr aromatisches Oel, das wie das caprylsaure

1) Fehling, a. a. O.

Aethyloxyd dargestellt wird. Sein spec. Gewicht = 0,882; seine Dampfdichte beträgt 5,45.

Caprylsaures Aethyloxyd, Caprylsäureäther, $C_{20} H_{20} O_4 = C_{16} H_{15} (C_4 H_5) O_4$. Man erhält diese Verbindung, indem man 1 Th. Caprylsäure in 1 Th. Alkohol auflöst und zu der Lösung $^1/_2$ Th. concentrirte Schwefelsäure setzt. Die Flüssigkeit trübt sich und der Aether scheidet sich nach einigen Stunden ab. Man wäscht ihn mit Wasser und trocknet ihn über Chlorcalcium.

Der Caprylsäureäther ist farblos, dünnflüssig, von angenehm ananasähnlichem Geruche; er siedet bei 214°; sein spec. Gewicht = 0,8738 bei 15°; seine Dampfdichte beträgt 6,10.

Caprylsaures Phenyloxyd, $C_{28} H_{20} O_4 = C_{16} H_{15} (C_{12} H_5) O_4$. Nach Cahours ein gegen 300° siedendes Oel, das man bei der Einwirkung von Caprylchlorür auf Phenyloxydhydrat erhält.

Caprylamid.

Zusammensetzung: $C_{16} H_{17} N O_2 = N H_2 (C_{16} H_{15} O_2)$.

§ 1163. Das Caprylamid ist noch nicht dargestellt worden.

Das *Phenyl-Caprylamid* oder Caprylanilid ist wahrscheinlich die krystallisirte Substanz, die sich bei der Einwirkung von Anilin auf wasserfreie Caprylsäure bildet.

Pelargonsäurereihe.

§ 1164. Diese Reihe, deren Stamm die Pelargonsäure ist, umfasst folgende Gruppen:

I. die *Octylgruppe*,
II. die *Pelargonsäuregruppe*,
III. die *Fettsäuregruppe*.

Diesen Gruppen entsprechen Homologe in den höheren und niederen Reihen. In den letzteren ist die Octylgruppe homolog mit der

Methylgruppe (§ 318);	Amylgruppe (§ 1078);
Aethylgruppe (§ 738);	Hexylgruppe (§ 1133);
Tritylgruppe (§ 1023);	Heptylgruppe (§ 1155).
Tetrylgruppe (§ 1047);	

Der Pelargonsäuregruppe sind homolog die

Ameisensäuregruppe (§ 126);	Valeriansäuregruppe (§ 1056);
Essigsäuregruppe (§ 424);	Capronsäuregruppe (§ 1121);
Propionsäuregruppe (§ 899);	Oenanthylsäuregruppe (§ 1136);
Buttersäuregruppe (§ 1027);	Caprylsäuregruppe (§ 1156).

Der Fettsäuregruppe sind homolog die

Oxalsäuregruppe (§ 137);	Adipinsäuregruppe (§ 1073);
Bernsteinsäuregruppe (§ 922);	Pimelinsäuregruppe (§ 1129);
Pyroweinsäuregruppe (§ 1045 a);	Korksäuregruppe (§ 1144).

I. *Die Octylgruppe.*

§ 1165. Die Octylgruppe ist die achte (vom Griech. *ὀκτώ*, acht) der homologen Gruppen, welche Alkohole enthalten.

Die Octylverbindungen schliessen sich der Caprylsäuregruppe an, insofern sie durch Oxydation in Caprylsäure übergehen.

Octylen.

Synon.: Caprylen.

Zusammensetzung: $C_{16}H_{16}$.

§ 1166. Dieser Kohlenwasserstoff[1]) bildet sich beim Erwärmen von Octyloxydhydrat mit Schwefelsäure oder geschmolzenem Chlorzink.

Man erhält ihn auch neben homologen Kohlenwasserstoffgasen bei der Destillation von Pelargonsäure mit überschüssigem Kali-Kalk.

Derselbe Kohlenwasserstoff entsteht bei gleicher Behandlung der Oenanthylsäure, Caprylsäure, Palmitinsäure, Margarinsäure etc.[2]). Auch die meisten Fette scheinen ihn bei der trocknen Destillation zu bilden.

Das Octylen ist ein sehr dünnes Oel und leichter als Wasser. Es siedet ohne Zersetzung bei 125°; seine Dampfdichte beträgt 3,90—3,86. Es brennt mit glänzender Flamme (Bouis).

Nach Pelletier und Walter enthält das Steinöl einen Kohlenwasserstoff (Naphten), der bei 115° siedet und vielleicht mit dem Octylen identisch ist.

Gebromte Derivate des Octylens.

§ 1167. Beim Behandeln mit Brom erhitzt sich das Octylen und giebt eine schwere Flüssigkeit, welche $C_{16}H_{16}Br_2$ enthält. Sie ist *Octylenbromür*.

Octyl.

Synonym: Capryl.

Zusammensetzung: $C_{32}H_{34} = C_{16}H_{17}, C_{16}H_{17}$.

§ 1167a. Dieser Körper bildet sich nach Bouis[3]), wenn man in der Kälte Natrium auf Octylchlorür einwirken lässt. Er enthält:

---

1) Bouis, Compt. rend. XXXIII. p. 144; Ann. der Chem. und Pharm. LXXX. p. 303; Journ. für prakt. Chem. LIV. p. 46; Pharm. Centralbl. 1851 p. 796; Liebig und Kopp's Jahresber. 1851 p. 444.

2) Cahours, Compt. rend. XXXI. p. 142.

3) Bouis, Compt. rend. XXXVIII. p. 935 (siehe Caprylalkohol).

	Bouis.	Theorie.
Kohlenstoff	85,04	84,95
Wasserstoff	14,99	15,04.

Octyloxydhydrat.

Synon.: Caprylalkohol, Octylalkohol.

Zusammensetzung: $C_{16}H_{18}O_2 = C_{16}H_{17}O, HO$.

§ 1168. Dieser von J. Bouis[1]) entdeckte Alkohol bildet sich bei der Einwirkung von concentrirter Kalilauge auf Ricinusöl; er ist ein Zersetzungsproduct der Ricinolsäure, welche in Verbindung mit Glycerin den Hauptbestandtheil des Ricinusöles ausmacht. Wenn man dieses Oel in einer Retorte mit sehr concentrirter Kalilauge behandelt, so destillirt Caprylalkohol über, während sich Wasserstoff entwickelt und der Rückstand fettsaures Kali enthält:

$$\underbrace{C_{36}H_{34}O_6}_{\text{Ricinolsäure.}} + 2\,(KO, HO) = \underbrace{C_{20}H_{16}K_2O_8}_{\text{Fettsaures Kali.}} + \underbrace{C_{16}H_{18}O_2}_{\text{Caprylalkohol.}} + 2\,H.$$

Wenn man Ricinusöl oder Ricinolsäure mit der halben Gewichtsmenge Kali oder Natron in einer mit Helm oder Kühlapparat versehenen Blase gelinde erwärmt, so findet bald lebhafte Reaction statt, die, wenn man das Feuer nicht mässigt, selbst so stürmisch sein kann, dass das Gemenge sich um das 4—5fache des ursprünglichen Volumens aufbläht. Der Caprylalkohol destillirt mit dem Wasser über; zugleich füllt sich die Vorlage mit Dämpfen einer Substanz, die weit flüchtiger und schwieriger zu condensiren ist (Moschnin). Man entfernt das Wasser, auf welchem der Caprylalkohol schwimmt und rectificirt den letzteren; es bleibt ein dunkelgelber, saurer, fettähnlicher Rückstand.

---

1) Bouis (1851), Compt. rend. XXXIII. p. 144; XXXVIII. p. 935; Ann. der Chem. und Pharm. LXXX. p. 303; Journ. für prakt. Chem. LIV. p. 46; LXII. p. 265; Pharm. Centralbl. 1851 p. 796; Liebig und Kopp's Jahresber. 1851 p. 444; W. Moschnin, Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVII. p. 111; Journ. für prakt. Chem. LX. p. 207; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1853 p. 505; Wills (1854), Chemic. Soc. Quart. Journ. VI. p. 307; Journ. für prakt. Chem. LXI. p. 250; Pharm. Centralbl. 1854 p. 483; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1853 p. 508; Limpricht (1855), Ann. der Chem. und Pharm. XCIII. p. 242.

Das Ricinusöl giebt immer den vierten Theil seines Gewichts an Fettsäure und den vierten Theil seines Volumens Caprylalkohol, während der Rest aus fetten Säuren besteht, von denen die eine flüssige sich der Oelsäure nähert, während die andere feste die Zusammensetzung der Palmitinsäure zeigt.

Der Caprylalkohol ist durchsichtig, ölartig, macht auf Papier Fettflecke gleich den ätherischen Oelen, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Essigäther. Sein Geruch ist aromatisch angenehm. Sein spec. Gew. = 0,823 bei 19°; er siedet unzersetzt bei 180° bis 76° Millim. aus (Bouis; bei 178° Moschnin und Wills). Er brennt mit schöner weisser Flamme. Seine Dampfdichte beträgt 4,50 [1]).

Er gab bei der Analyse:

	Moschnin.			*Wills.*	*Formel* $C_{16}H_{18}O_2$	*Formel* $C_{14}H_{16}O_2$.
Kohlenstoff	73,45	73,85	73,61	72,79	73,84	72,41
Wasserstoff	13,73	13,76	13,92	13,67	13,84	13,79
Sauerstoff	12,82	13,39	12,47	,,	12,32	13,80 [2]).

Der Caprylalkohol wird an der Luft gelb und giebt sodann bei der Destillation einen geringen Rückstand.

Er wird von Kalium und Natrium angegriffen und dadurch in Verbindungen verwandelt, in welchen der Wasserstoff durch Metall ersetzt worden ist.

Bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Caprylalkohol bildet sich je nach der Dauer der Einwirkung entweder Octyl-Schwefelsäure, oder ein Gemenge von Octylen und Octyloxyd, oder endlich ein Kohlenwasserstoff, der mit dem Octylen isomer ist, aber sich durch seine Eigenschaften von demselben unterscheidet (Spec.

---

1) Railton (Chem. Soc. Quart. Journ. VI. p. 205; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1853 p. 507) beobachtete, dass der fragliche Alkohol beim Sieden bei Zutritt der Luft sauer werde. Die Dampfdichte fand er nach dem gewöhnlichen Verfahren 4,535; bei einer Bestimmung der Dampfdichte, wo der Ballon mit Wasserstoffgas gefüllt war, betrug die Dichte 4,019. Railton giebt letzterer Zahl den Vorzug und nimmt für den Alkohol die Formel $C_{14}H_{16}O_2$ (berechnete Dichte = 4,018) an. Als er Sauerstoffgas durch den bis zum Sieden erhitzten Alkohol leitete, erhielt er Oenanthylsäure. Es ist zu bedauern, dass der Verf. die analyt. Belege nicht bekannt gemacht hat.

2) Bouis hat keine Analysen veröffentlicht; Wills nimmt an, der fragliche Alkohol sei Heptylalkohol (Oenanthylalkohol).

Gew. = 0,814; Siedepunkt ungefähr 250°, der aber schnell sich erhöht, wobei ein unerträglicher Geruch sich zeigt).

Geschmolzenes Chlorzink bildet bei seiner Einwirkung auf Caprylalkohol mehrere Kohlenwasserstoffe, unter denen Octylen am reichlichsten sich findet.

Chlorcalcium löst sich in dem Caprylalkohol auf, und es bilden sich dabei sehr schöne wasserhelle Krystalle, die durch Erwärmen oder auf Zusatz von Wasser in Chlorcalcium und flüchtiges Oel zerfallen. Die Verbindung löst sich minder leicht in der Wärme als in der Kälte.

Die Einwirkung der Salpetersäure variirt je nach ihrer Concentration; mit verdünnter Säure verwandelt man allen Octylalkohol in eine flüchtige und flüssige Säure; durch fortgesetzte Einwirkung von Salpetersäure erhält man Pimelinsäure (§ 1130), Lipinsäure (§ 666), Bernsteinsäure (§ 924) und Buttersäure (§ 1035).

Aetzkalk zersetzt den Caprylalkohol bei hoher Temperatur in Wasserstoff und in gasförmige Kohlenwasserstoffe. Kali-Kalk oder Natron-Kalk ist bei 250° ohne Einwirkung, bei höherer Temperatur findet aber Entwickelung von sehr reinem Wasserstoffgas statt, und es bildet sich eine flüchtige Säure (Caprylsäure oder Oenanthylsäure?), die mit dem Kali verbunden bleibt.

Essigsäure und Salzsäure verwandeln den Caprylalkohol in eigenthümliche Aether.

§ 1168a. Nach Wills[1]), der mit dem bei der Einwirkung von Kali auf Ricinusöl und Ricinolsäure sich bildenden Alkohol einige Versuche angestellt hat, ist dieser Körper nicht Caprylalkohol, sondern *Oenanthylalkohol* $C_{14} H_{16} O_2$.

Derselbe Chemiker stellte auch einige gemischte Aether dar, die er natürlich, als *Heptyl* enthaltend, betrachtet. Gerhard findet aber die Versuche von Wills nicht übereinstimmend und hält sich an die Formel von Bouis; er leitet deshalb diese Aether von dem Octylalkohol (Caprylalkohol) ab.

Methyl-Octyloxyd, $C_{16} H_{17} O, C_2 H_3 O$. Es bildet sich bei der Einwirkung äquivalenter Quantitäten von Octylalkohol, Natrium

1) Wills (1853), Chem. Soc. Quart. Journ. VI. p. 307; Journ. für prakt. Chem. LXI. p. 259; Pharm. Centralbl. 1854 p. 483; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1853 p. 509.

und Methyljodür. Es erscheint als wasserhelle, bewegliche, stark riechende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit von 0,830 spec. Gew. Es siedet bei 160,5 — 161° und enthält:

	Wills.				*Theorie.*
				bei 162—164°	
Kohlenstoff	73,28	73,21	73,25	74,72	75,0
Wasserstoff	14,24	13,93	14,42	13,68	13,9
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	11,1 [1]).

Die Dampfdichte der bei 161° siedenden Substanz beträgt 4,23 — 4,18.

Aethyl-Octyloxyd, $C_{16}H_{17}O$, C_2H_5O. Es bildet sich bei der Einwirkung äquivalenter Mengen Octylalkohol, Natrium und Aethyljodür. Es ist eine wasserhelle, leicht bewegliche, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit von 0,791 spec. Gew. bei 16° und einem Siedepunkte von 177°. Seine Dampfdichte (bei 242° bestimmt) beträgt 5,095. Es enthält:

	Wills.	*Theorie.*
Kohlenstoff	75,16	75,95
Wasserstoff	14,44	13,92
Sauerstoff	,,	10,13 [2])
		100,00.

Amyl-Octyloxyd, $C_{16}H_{17}O$, $C_{10}H_{11}O$. Man erhält es bei der Reaction gleicher Aequivalente Octylalkohol, Natrium und Amyljodür. Es ist eine farblose, bewegliche, stark riechende und brennend schmeckende Flüssigkeit, die sich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löst und bei etwa 220° unzersetzt siedet. Sein spec. Gew. = 0,608 bis 20°. Es enthält:

	Wills.	*Theorie.*
Kohlenstoff	76,99	78,0
Wasserstoff	13,78	14,0
Sauerstoff	,,	8,0 [3]).

---

1) Die Formel $C_{14}H_{15}O$, C_2H_3O (Methyl-Octyloxyd) verlangt:

Kohlenstoff	73,84
Wasserstoff	13,84
Sauerstoff	12,32.

2) Die Formel $C_{14}H_{15}O$, C_4H_5O erfordert:

Kohlenstoff	75,00
Wasserstoff	13,88
Sauerstoff	11,11.

3) Die Formel $C_{14}H_{15}O$, $C_{10}H_{11}O$ erfordert:

Octyl-Schwefelsäure.

Syn.: Capryl-Schwefelsäure, Caprylätherschwefelsäure.

Zusammensetzung: $C_{16}H_{18}S_2O_8 = C_{16}H_{17}O, HO, S_2O_6$.

§ 1169. Man erhält diese Säure[1]), indem man 2 Th. Octylalkohol mit 2 Th. concentrirter Schwefelsäure behandelt; man mischt beide Körper langsam und mässigt die Reaction durch Abkühlen des Gemenges. Darauf lässt man es einige Zeit bei gelinder Wärme stehen. Es bilden sich dadurch zwei Schichten, von denen die obere, rothbraun gefärbte, aus Octyl-Schwefelsäure besteht. Man verdünnt diese Schicht mit Wasser und neutralisirt die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk, Baryt oder Bleioxyd, wodurch man lösliche octylschwefelsaure Salze erhält.

Man isolirt die Octyl-Schwefelsäure durch Zersetzen des Barytsalzes mit verdünnter Schwefelsäure oder des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff, und Abdampfen der Flüssigkeit im Vacuum.

Die Octyl-Schwefelsäure ist flüssig, wasserhell, syrupsdick, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; sie ist stark sauer und löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwickelung. Beim Erhitzen schwärzt sie sich unter Zersetzung; ihre Lösung regenerirt in der Siedehitze Octylalkohol.

Das Barytsalz enthält, nachdem es zwischen Fliesspapier ausgepresst worden ist, $C_{16}H_{17}O, BaO, S_2O_6 + 3Aq$. Es wird beim Erkalten der Lösung oder beim Verweilen derselben über Schwefelsäure in sehr schönen, biegsamen Krystallen erhalten. Es ist weiss, perlmutterglänzend und fettig, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, zersetzt sich bei 100° oder wenn es zu lange im luftleeren Raume aufbewahrt wird. Es ist überaus bitter und besitzt einen sehr schönen Nachgeschmack. Es dient zur Bereitung der übrigen octylschwefelsauren Salze.

Das *Kalksalz* krystallisirt in farblosen, bitteren, sich seifenähnlich anfühlenden Tafeln.

Kohlenstoff	77,42
Wasserstoff	13,97
Sauerstoff	8,61.

1) Bouis, a. a. O.; Moschnin, a. a. O.

Das *Kalisalz*, $C_{16}H_{17}O, BaO, S_2O_6 + 3 Aq.$, durch doppelte Zersetzung des Barytsalzes, oder durch Sättigen der Octyl-Schwefelsäure mit kohlensaurem Kali erhalten, ist weiss, perlmutterglänzend, an der Luft unveränderlich, leicht löslich in Wasser und Alkohol, fängt in der Wärme an zu schmelzen und brennt, ohne zu verkohlen, mit leuchtender Flamme. Es gab bei der Analyse:

	Bouis.		*Theorie.*
Kohlenstoff	37,10	37,17	37,3
Wasserstoff	6,92	6,93	6,9
Schwefelsaures Kali	34,10	33,90	33,9.

Das *neutrale Bleisalz* ist ein leicht krystallisirender Körper, den man durch Sättigen der Octyl-Schwefelsäure mit kohlensaurem Bleioxyd erhält; die Lösung reagirt sauer. Beim Digeriren derselben mit Bleiglätte, erhält man eine farblose, alkalisch reagirende Flüssigkeit, die ein *basisches Bleisalz* enthält. Diese Lösung überzieht sich an der Luft mit einem Häutchen von kohlensaurem Bleioxyd und geht wieder in das neutrale Salz über.

Octylchlorür.

Syn.: Caprylchlorür.

Zusammensetzung: $C_{16}H_{17}Cl$.

§ 1170 a. Man erhält es nach Bouis entweder direct aus Salzsäure und Octylalkohol oder vermittelst Phosphorsuperchlorid. Es ist flüssig, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol; die Lösung fällt Silbersalze nicht. Es brennt mit russender, grüngesäumter Flamme und riecht deutlich nach Orangen. Sein Siedepunkt ist ziemlich constant bei 175°.

Octylbromür[1]).

Syn.: Caprylbromür.

§ 1170 b. Wenn man Brom (5 Th.) in Octylalkohol (8 Th.) löst, die Lösung bis zur Entfärbung mit Phosphor behandelt und destillirt, so erhält man eine ölartige, sauer reagirende Flüssigkeit von starkem, narcotischem Geruche. Man wäscht dieselbe mit einer

1) Moschnin (1853), Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVII. p. 117.

schwachen Lösung von kohlensaurem Natron und Wasser und trocknet sie über Chlorcalcium. Man erhält so eine Flüssigkeit, die schwerer ist als Wasser, darin nicht löslich ist, das Glas nicht benetzt und mit Kali erwärmt Brom-Kalium und Caprylalkohol bildet. Diese Flüssigkeit destillirt aber nicht unverändert über; es bildet sich ein Kohlenrückstand, sowie ein gelbliches, zu Thränen reizendes Destillat, das weniger Brom enthält, als die Formel des Octylbromür enthält.

Octyljodür.

Syn.: Capryljodür.

Zusammensetzung: $C_{16}H_{17}J$.

§ 1170 c. Es gleicht dem Octylchlorür (Bouis). Beim Behandeln von Oenanthylalkohol mit Jod und Phosphor, erhält man eine schwarze Flüssigkeit, die leichter ist als Wasser und, über Kalk und Quecksilber rectificirt, bei ungefähr 192° siedet (Wills).

Octylamin.

Syn.: Caprylamin, Capryl-Ammoniak, Capryliak.

Zusammensetzung: $C_{16}H_{19}N = NH_2(C_{16}H_{17})$.

§ 1170 d. Man erhält diese Base[1]) als jodwasserstoffsaures Salz, wenn man Capryljodür mit einer Lösung von Ammoniakgas in starkem Alkohol in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Die Lösung der bei dieser Reaction sich bildenden Krystalle wird durch Kali zersetzt.

Es scheidet sich auf diese Weise ein Oel ab, welches über Kali getrocknet und durch Destillation gereinigt, klar und farblos ist und einen ammoniakalischen Geruch besitzt, der zugleich an den von Pilzen erinnert. Dieses Oel ist leichter als Wasser und siedet bei 172 — 175°; seine Dampfdichte entspricht 4 Volumen bei obiger Formel.

Es löst sich leicht in Säuren, mit welchen es Salze bildet.

1) Cahours (1854), Compt. rend. XXXIX. p. 254; Journ. für prakt. Chem. LXIII. p. 65.

In Berührung mit Benzoyl- und Cumylchlorür erhitzt es sich und giebt eigenthümliche Amide.

Durch die Einwirkung von Aethyljodür erhält man neue äthylirte Basen.

Das *salzsaure Salz*, $C_{16}H_{19}N, ClH$ bildet breite, zerfliessliche, perlmutterglänzende Schuppen.

Das *chlorplatinsaure Salz*, $C_{16}H_{19}N, HCl, PtCl_2$ setzt sich auf Zusatz von Platinchlorid zu einer concentrirten Lösung des salzsauren Salzes als weisslicher, gelber, krystallinischer Niederschlag ab, der sich leicht in siedendem Wasser löst und beim Erkalten in schönen, goldgelben, glänzenden Lamellen, denen des Bleijodürs ähnlich, heraus krystallisirt.

Das *jodwasserstoffsaure Salz*, $C_{16}H_{19}N, JH$ bildet grosse Tafeln, die sich in Wasser, besonders in heissem, sehr leicht lösen.

Das *schwefelsaure* und das *salpetersaure Salz* sind krystallisirbare, in Wasser leicht lösliche Verbindungen.

§ 1170 e. *Aethylderivate des Octylamins.* Das *jodwasserstoffsaure Aethyl-Octylamin*, $C_{16}H_{18}(C_4H_5)N, HJ$ bildet sich bei der Einwirkung von Aethyljodür auf Octylamin.

II. *Die Pelargonsäuregruppe.*

§ 1171. Sie umfasst Glieder den Typen Hydrür, Oxyd und Chlorür angehörig, in welchen der Wasserstoff durch das Radikal $C_{18}H_7O_2$ (*Pelargyl*) ersetzt worden ist.

Pelargylhydrür.

Zusammensetzung: $C_{18}H_{18}O_2 = C_{18}H_{17}O_2, H$.

§ 1172. Dieser Körper ist isolirt noch nicht dargestellt worden.

Methyl-, Aethyl- ... Derivate des Pelargylhydrürs.

§ 1173. Pelargon[1], $C_{34}H_{34}O_2 = C_{18}H_{17}O_2, C_{16}H_{17}$ (Octyl-Pelargylür). Bei der trocknen Destillation des pelargonsauren Baryts geht ein braunes, beim Erkalten erstarrendes Oel über, während kohlensaurer Baryt als Rückstand bleibt. Das Product wird zwischen

1) Cahours (1850), Chem. Soc. Quart. Journ. III. p. 240; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1850 p. 402.

Fliesspapier ausgepresst; man erhält so eine feste Substanz, die sich leicht in Aether löst und daraus beim freiwilligen Verdunsten in breiten Blättern absetzt, die beim Trocknen ein perlmutterartiges Aussehen annehmen.

Rauchende Salpetersäure greift das Pelargon unter Bildung einer Nitrosäure an.

Wasserfreie Pelargonsäure.

Syn.: Pelargonsaure Pelargonsäure.

Zusammensetzung: $C_{36}H_{34}O_6 = C_{18}H_{17}O_3, C_{18}H_{17}O_3$.

§ 1174. Man erhält diese Säure[1]) eben so wie ihre Homologen vermittelst pelargonsauren Baryts und Phosphoroxychlorürs.

Sie bildet ein farbloses Oel, das leichter ist als Wasser und in der Kälte einen schwachen, an ranzige Butter erinnernden Geruch besitzt; bringt man sie in siedendes Wasser, so ertheilt sie dem Wasserdampfe einen aromatischen, etwas weinartigen Geruch, der nichts Unangenehmes hat.

Für sich auf einer Glastafel erhitzt, verbreitet sie scharfe Dämpfe, welche nach vorbenanntem Fett riechen und die Kehle reizen.

Durch Wasser wird sie nur langsam gesäuert; eben so führen alkalische Lösungen sie nur nach und nach in Säurehydrat über. Bei 0° erstarrt sie zu einer aus feinen Nadeln bestehenden Masse, die bei 15° wieder schmilzt.

§ 1175. Wasserfreie Benzo-Pelargonsäure[2]), benzoesaures Pelargyl, pelargonsaures Benzoyl, $C_{32}H_{22}O_6 = C_{18}H_{17}O_3, C_{14}H_5O_3$. Die Darstellung dieser Substanz ähnelt durchaus der des valeriansauren Benzoyls (§ 1063); nur muss man, wenn man pelargonsauren Baryt anwendet, zuerst mit reinem Wasser, dann mit Aether aufnehmen, und endlich die ätherische Lösung nach dem Decantiren mit einer Lösung von kohlensaurem Natron behandeln. Auf diese Weise vermeidet man die Bildung von kohlensaurem Baryt, welcher die unangenehme Eigenschaft besitzt, den grössten Theil des pelargonsauren Benzoyls mechanisch zurückzuhalten.

---

1) Chiozza (1852), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXIX. p. 207; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXV. p. 229; Journ. für prakt. Chem. LVIII. p. 220; Pharm. Centralbl. 1853 p. 42; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1852 p. 455.

2) Chiozza (1852), a. a. O.

Diese Substanz ist ein wasserhelles Oel, schwerer als Wasser und der wasserfreien Pelargonsäure sehr ähnlich. Bei einigen Graden unter 0° erstarrt sie zu einer butterähnlichen Masse, die, sobald man sie aus dem Frostgemisch herausnimmt, sogleich wieder flüssig wird. Wenn man sie erhitzt, so verbreitet sie sehr scharfe Dämpfe und zersetzt sich bei höherer Temperatur in wasserfreie Benzoesäure und Pelargonsäure, sowie in andere, von der Zersetzung der letzteren Säure herrührende Producte. Alkalien verwandeln sie in pelargonsaures und benzoesaures Salz.

Pelargonsäure.

Zusammensetzung: $C_{18}H_{18}O_4 = C_{18}H_{17}O_3, HO$.

§ 1176. Diese Säure[1]) ist zuerst aus den Geraniumblättern (*Pelargonium roseum*) dargestellt worden. Sie bildet sich häufig bei der Oxydation von Fettsubstanzen und anderen Körpern mit Salpetersäure.

Aus dem Geranium gewinnt man sie durch Destillation dieser Pflanze mit Wasser; die übergehende Flüssigkeit ist mit einer Oelschicht bedeckt, die aus einem Gemisch von Pelargonsäure und einer neutralen flüchtigen Substanz besteht. Man sättigt diese Flüssigkeit mit Barythydrat und kocht sie in einem Destillirgeräthe, bis das flüchtige Oel übergegangen ist. Man trocknet das Barytsalz und behandelt es mit siedendem Alkohol, welcher das pelargonsaure Salz auflöst und es beim Erkalten krystallisirt abscheidet. Man zersetzt das Barytsalz mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure.

Gerhardt stellt die Pelargonsäure aus Rautenöl (§ 1204) und Salpetersäure dar, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist. Man erhitzt das Oel mit der Säure bei gelinder Temperatur. Anfänglich ist die Reaction ziemlich lebhaft und die Substanz muss vom Feuer entfernt werden, trotzdem geht die Reaction längere Zeit ohne Mitwirkung von äusserer Wärme fort; man kocht hierauf und cohobirt, bis fast keine rothen Dämpfe mehr sichtbar sind. Man

1) Redtenbacher (1846), Ann. der Chem. und Pharm. LIX. p. 52; Gerhardt (1848), Ann. de Chim. et de Phys. XXIV. p. 107; Ann. der Chem. und Pharm. LXVII. p. 244; Journ. für prakt. Chem. XLV. p. 330; Pharm. Centralbl. 1848 p. 806; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 720.

giesst die Flüssigkeit ab, wäscht dieselbe mit Wasser und behandelt dann mit Kalilauge; dadurch scheidet sich ein nicht saures Oel von äusserst scharfem Geruch ab. Die Kalilösung wird durch Schwefelsäure zersetzt, wodurch sich die ölige Säure abscheidet, die aber mit einer harzigen Substanz verunreinigt ist, die alle Salze färbt und sie fast unkrystallisirbar macht. Die Säure wird deshalb durch Destillation gereinigt. Die rectificirte Säure wird mit Aetzbaryt behandelt, mit kaltem Wasser zur Entfernung des überschüssigen Baryts gewaschen und darauf in Alkohol gekocht. Die filtrirte Lösung erstarrt zu einer aus Blättchen bestehenden Masse von pelargonsaurem Baryt. Man scheidet daraus die Pelargonsäure durch verdünnte Schwefelsäure ab.

Wenn man bei der vorstehenden Darstellung stärkere Salpetersäure anwendet, so erhält man homologe Säuren, welche niederen Reihen angehören. Unter gewissen Bedingungen erhält man auch eine Verbindung von Pelargonsäure mit Stickstoffoxyd (§ 1182).

Die Pelargonsäure ist ein wasserhelles Oel, dessen Geruch etwas an den der Buttersäure erinnert. In der Kälte erstarrt sie zu einer Krystallmasse. Sie ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich aber in Alkohol und Aether. Sie siedet constant bei 260° und destillirt unverändert über.

Phosphorsuperchlorid greift sie heftig an und verwandelt sie in Pelargylchlorür.

Wenn man ein Gemenge von Pelargonsäure mit der fünffachen Gewichtsmenge Kali-Kalk, bei einer der Rothglühhitze nahe liegenden Temperatur, destillirt, so geht ein Gasgemenge über, aus Wasserstoff, Methylwasserstoff, Aethylen, Tritylen und Tetrylen bestehend, sowie ein zwischen 105 und 110° siedendes Oel, das zum grössten Theile aus Octylen $C_{16}H_{16}$ besteht (Cahours).

§ 1177. Liebig und Pelouze[1]) bezeichnen mit dem Namen **Oenanthsäure** $C_{14}H_{14}O_3$ eine aus einem eigenthümlichen Aether ausgeschiedene Säure, dem die Weine ihren charakteristischen Geruch verdanken. Nach Delffs[2]) ist diese Säure (die auch Weinblu-

---

1) Liebig und Pelouze (1836), Ann. der Chem. und Pharm. XIX. p. 241; Berzelius' Jahresber. XVII. p. 324

2) Delffs (1851), Poggend. Annal. LXXXIV. p. 505; Ann. der Chem. und

mensäure, Sitinsäure genannt worden ist) identisch mit der Pelargonsäure. Diese Identität scheint in der That vorhanden zu sein, wenn man die hauptsächlichsten Eigenschaften und die Zusammensetzung beider Substanzen vergleicht. Es giebt jedoch einen Punkt, der nicht für diese Identität spricht, das Verhalten nämlich in der Wärme; nach Liebig und Pelouze zerfällt die Oenanthsäure dabei in Wasser und wasserfreie Säure $C_{14}H_{13}O_2$, während die Pelargonsäure vollkommen unverändert überdestillirt.

Nach Pelouze und Liebig erhält man die Oenanthsäure durch Behandeln des Oenanthäthers mit einem Alkali und Zersetzen des Productes durch Schwefelsäure. Die so erhaltene Oenanthsäure wird sorgfältigst mit warmem Wasser gewaschen und sodann entweder durch Chlorcalcium oder im leeren Raume über Schwefelsäure getrocknet.

Bei 13,2° ist die Oenanthsäure weich, butterartig und weiss; bei 15° schmilzt sie zu einem farblosen Oele; sie ist im reinen Zustande geruch- und geschmacklos, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether; die Lösungen röthen Lakmus.

Die Analyse der Oenanthsäure gab:

	Liebig und Pelouze.			*Formel der Pelargonsäure.*
Kohlenstoff	68,6	68,9	67,5	68,35
Wasserstoff	11,6	,,	,,	11,40.

Liebig und Pelouze drücken diese Zahlen durch die Formel $C_{14}H_{14}O_3$ aus. Wenn man nach diesen Chemikern die Oenanthsäure der Destillation unterwirft, so geht zuerst ein Gemenge von Wasser und unveränderter Säure, sodann wasserfreie Oenanthsäure $C_{14}H_{13}O_2$ über; letztere beginnt bei 260° zu sieden, endlich steigt aber der Siedepunkt auf 295°, bei welcher Temperatur die wasserfreie Säure sich etwas färbt. Der Schmelzpunkt der wasserfreien Säure ist auch höher als der des Säurehydrates; die geschmolzene wasserfreie Säure erstarrt schon bei 31°. Die Analyse dieser Verbindung gab:

	Liebig und Pelouze.	
Kohlenstoff	73,30	74,29
Wasserstoff	12,20	12,18.

Pharm. LXXX. p. 290; Pharm. Centralbl. 1852 p. 98; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1851 p. 441.

Metallderivate der Pelargonsäure. Pelargonsaure Salze.

§ 1178. Die neutralen pelargonsauren Salze enthalten

$$C_{18}H_{17}MO_4 = C_{18}H_{17}O_3, MO.$$

Das pelargonsaure Ammoniak enthält wahrscheinlich die Formel $C_{18}H_{17}(NH_4)O_4$. In Ammoniak zertheilt und gelinde erhitzt, bildet die Pelargonsäure eine gallertartige, durchscheinende Masse, der gallertartigen Kieselsäure höchst ähnlich; in der Wärme und auf Zusatz einer grösseren Menge Wasser, löst sich die Masse wieder auf und bildet eine milchige, dem Seifenwasser ähnliche Lösung. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer kleisterähnlichen Masse, die sich in kaltem Alkohol sehr leicht auflöst.

Das pelargonsaure Kali und pelargonsaure Natron sind krystallisirbare Salze.

Der pelargonsaure Baryt, $C_{18}H_{17}BaO_4$ krystallisirt in perlmutterglänzenden, cholesterinähnlichen Blättchen; er ist weniger leicht löslich in Wasser und Alkohol als das oenanthyl- und valeriansaure Salz der nämlichen Base, leichter löslich aber als der caprinsaure Baryt. Er enthält kein Krystallwasser. Bei der trocknen Destillation liefert er Pelargon (§ 1173).

Der pelargonsaure Strontian ist ein in Wasser wenig lösliches Salz, das in perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirt.

Das pelargonsaure Kupferoxyd enthält bei 100° $C_{18}H_{17}Cu O_4 + 2 Aq.$ (19,3 Proc. Kupfer). Beim Mischen einer weingeistigen Lösung von pelargonsaurem Ammoniak mit einer wässrigen Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd, bildet sich ein reichlicher, blaugrüner Niederschlag, der sich in siedendem Alkohol löst. Beim Verdunsten der weingeistigen Lösung erscheinen nach dem Verdampfen des grössten Theils des Alkohols grün gefärbte Oeltropfen, die beim Erkalten erstarren; mit Alkohol gekocht, setzt dieses Product beim Erkalten blaugrüne Krystallkörner von der angegebenen Zusammensetzung ab.

Das pelargonsaure Silberoxyd, $C_{18}H_{17}AgO_4$ erscheint als weisser, käsiger, in Wasser, selbst in siedendem wenig löslicher Niederschlag.

§ 1179. Es ist oben angegeben worden, dass Delffs die Pelar-

gonsäure und die Oenanthsäure für identisch hält. Die Eigenschaften jedoch der von Pelouze und Liebig beschriebenen önanthsauren Salze weichen in vielen Stücken von denen der pelargonsauren ab.

Den genannten Chemikern zufolge zersetzen sich die önanthsauren Salze leicht und können nur schwierig rein dargestellt werden.

Das *Kalisalz* wird durch Neutralisation einer erwärmten Lösung von Oenanthsäure mit Kali, bis die Flüssigkeit weder sauer, noch alkalisch reagirt, erhalten; die Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einem, aus sehr feinen Nadeln bestehenden Brei. Die Nadeln besitzen nach dem Trocknen Seidenglanz.

Das *Natronsalz* wird durch Auflösen von Oenanthsäure in erwärmtem kohlensauren Natron, Abdampfen der Lösung bis zur Trockne und Behandeln mit Alkohol dargestellt; die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte. Sie fällt salpetersaures Silberoxyd und essigsaures Bleioxyd weiss.

Das bei 100° getrocknete *Barytsalz* gab Delffs 33,84 — 33,89 Proc. Baryt d. h. genau die Menge, die in dem pelargonsauren Baryt enthalten ist (Theorie 33,78 Proc.).

Das *Kupfersalz* entsteht beim Mengen einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Kupferoxyd mit einer weingeistigen Lösung von Oenanthsäure. Der Niederschlag bäckt in siedendem Wasser zusammen, nach dem Erkalten aber bildet er eine harte zerreibliche Masse. Beim Behandeln mit siedendem Alkohol zersetzt sie sich in zwei Körper, von denen der eine, in Alkohol kaum löslich, als Rückstand bleibt, während der andere sich auflöst und beim Erkalten der siedenden Flüssigkeit ausscheidet; nach Liebig und Pelouze enthält der erstere 28,39 Proc., der zweite 18,79 Proc. Kupferoxyd.

Das *Bleisalz* gab denselben Chemikern bei zwei Versuchen 38,8 und 39,4 Proc. Blei.

Das *Silbersalz* gab ihnen 35,4 und 35,8 Proc. Silber. Delffs fand darin 41,0 Kohlenstoff, 6,5 Wasserstoff, 39,4—40,5—40,4 Silber. Letztere Zahlen entsprechen so ziemlich der Zusammensetzung des pelargonsauren Silberoxydes.

Die Abweichungen, die man bei den vorstehenden Bestimmungen bemerkt, führen auf den Gedanken, dass die Säure, welche den Oenanthäther bildet, nicht in allen Weinen die nämliche sei, und

dass wahrscheinlich Pelouze und Liebig einen Körper unter den Händen hatten, der von dem, mit welchem Delffs experimentirte, verschieden ist.

Methyl-, Aethyl-, Phenyl .... Derivate der Pelargonsäure, Pelargonsaure Aether.

§ 1180. Pelargonsaures Aethyloxyd[1], Pelargonsäureäther, $C_{22}H_{22}O_4 = C_{18}H_{17}(C_4H_5)O_4$. Leitet man einen Strom salzsaures Gas in eine weingeistige Lösung von Pelargonsäure, so scheidet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein gelbes Oel — pelargonsaures Aethyloxyd — aus. Man wäscht es mit kohlensaurem Natron und Wasser, trocknet es über Chlorcalcium und rectificirt es.

Man erhält diesen Aether auch bei der Einwirkung von Pelargylchlorür auf Alkohol.

Er ist farblos und von 0,86 spec. Gew. Er siedet zwischen 216 und 218°. Concentrirte Kalilösung zersetzt ihn in Alkohol und pelargonsaures Kali.

Zur Darstellung von rohem, seines angenehmen Quittengeruches wegen vielleicht in der Parfümerie verwendbarem, pelargonsaurem Aethyloxyde ist die unreine, durch Behandeln von Rautenöl mit Salpetersäure enthaltene Pelargonsäure, vielleicht auch die aus Oelsäure dargestellte, vortheilhaft anzuwenden (Wagner) [2].

§ 1180a. Pelargonsaures Phenyloxyd, $C_{30}H_{22}O_4 = C_{18}H_{17}(C_{12}H_5)O_4$. Ein über 300° siedendes Oel, das man bei der Einwirkung von Pelargylchlorür auf Phenyloxydhydrat erhält (Cahours).

§ 1181. Liebig und Pelouze stellten aus dem Weine einen eigenthümlichen Aether dar, Oenanthäther (auch Weinfuselöl) genannt, welchen Delffs für identisch mit dem pelargonsauren Aethyloxyd hält.

Dieser Aether ist nicht die Ursache der Blume oder des Bouquets, wodurch sich die einzelnen Weinsorten von einander unter-

---

1) Cahours (1850), Chem. Soc. Quart. Journ. III. p. 240; Liebig und Kopp's Jahresber. 1850 p. 401.

2) R. Wagner (1852), Journ. für prakt. Chem. LVII. p. 440; Pharm. Centralbl. 1853 p. 94; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1852 p. 501.

scheiden lassen, sondern es erscheint vielmehr als der riechende Körper, der allen oder vielen Weinen gemein ist, und der sich z. B. in einer leeren Flasche, die Wein enthielt, noch nach längerer Zeit bemerkbar macht. Wenn man grosse Quantitäten Wein der Destillation unterwirft, so bemerkt man gegen das Ende der Operation eine kleine Menge einer öligen Substanz; man erhält den nämlichen Körper auch bei der Destillation der Weinhefe, besonders derjenigen, die sich am Boden der Fässer ausscheidet, nachdem die Gährung begonnen hat.

Man stellt diesen Aether durch vorsichtige Destillation der mit Wasser versetzten Weinhefe dar. Das rohe Product enthält immer etwas Oenanthsäure, von welcher man es durch Waschen mit kohlensaurem Natron befreit. Beim Sieden der milchigen Flüssigkeit scheidet sich der Aether als ein leichtes Oel ab, das über Chlorcalcium getrocknet wird.

In dem Getreidefuselöl ist gleichfalls Oenanthäther enthalten.

Der reine Oenanthäther ist farblos und dünnflüssig und besitzt den Weingeruch, aber in fast betäubendem Grade; er schmeckt scharf und unangenehm. Er löst sich leicht in Aether und Alkohol, selbst in sehr wasserhaltigem. In Wasser ist er nicht merklich löslich. Sein spec. Gew. = 0,862 (Liebig und Pelouze; 0,8725 bei 15° Delffs). Er siedet zwischen 225 und 230° (L. u. P.; bei 224° Delffs; das pelargonsaure Aethyloxyd siedet zwischen 216 und 218° Cahours). Seine Dampfdichte beträgt 10,508 (L. u. P. oder vielmehr 9,8, wenn man diese Zahl nach den neuen Dilatationscoëfficienten corrigirt; Delffs fand 7,04 bei 270°; die Theorie erfordert 6,45).

Die Analysen des Oenanthäthers gaben:

	Liebig u. Pelouze.			*Delffs.*		$C_{18}H_{18}O_3$.	$C_{22}H_{22}O_4$.
Kohlenstoff	70,6	71,5	71,0	70,6	70,5	72,0	71,0
Wasserstoff	11,8	11,9	12,1	11,8	11,8	12,0	11,8
Sauerstoff	17,6	16,6	16,9	17,6	17,7	16,0	17,2
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0.

Die kohlensauren Alkalien greifen den Oenanthäther nicht merklich an; ätzende Alkalien zersetzen ihn aber sogleich in Alkohol und in önanthsaures (pelargonsaures?) Salz.

Gechlorter Oenanthäther[1]) bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf Oenanthäther; es entwickelt sich viel Salzsäure und man erhält eine syrupähnliche Flüssigkeit, die sich in Alkohol wenig löst, angenehm riecht, bitter und unangenehm schmeckt und ein spec. Gew. von 1,2912 bei 16° besitzt. Dieses Product zersetzt sich bei der Destillation unter Entwickelung von Salzsäure und Absatz von Kohle. Bei der Analyse gab er folgende Resultate:

	Malaguti.	
Kohlenstoff	37,04	37,27
Wasserstoff	5,36	5,24
Chlor	48,64	48,49.

Malaguti deducirt aus diesen Zahlen die Formel $C_{18} H_{14} Cl_4 O_3$.

Wässrige Kalilösung greift den Oenanthäther nach und nach an und löst ihn endlich vollständig auf. Auf Zusatz von einer Mineralsäure fällt ein gechlortes Oel nieder, während Essigsäure und Salzsäure in Lösung bleiben. Dieses gechlorte Oel (*Chloroenanthsäure*) ist farblos und geruchlos; es reagirt sauer und schmeckt unangenehm; es ist sehr dünnflüssig, zersetzt sich, ehe es zu sieden beginnt, und bildet mit den Basen Salze. Diese Salze zersetzen sich schon beim Waschen.

Das gechlorte Oel gab bei der Analyse:

	Malaguti.		
Kohlenstoff	43,22	43,80	43,40
Wasserstoff	6,33	6,41	6,56
Sauerstoff	36,18	35,99	36,29.

Malaguti deducirt aus vorstehenden Zahlen die Formel $C_{14}H_{12}Cl_2O_3$.

Nitroderivate der Pelargonsäure.

§ 1182. **Verbindung der Pelargonsäure mit Stickstoffoxyd, $C_{18} H_{18} O_4$, $2NO_2$.** Diese Verbindung wurde von Chiozza[2]) auf folgende Weise dargestellt: Das käufliche Rautenöl wurde mit gleich viel käuflicher Salpetersäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, behandelt; bei einer anderen Operation, bei

1) Malaguti (1849), Ann. de Chim. et de Phys. LXX. p. 363.

2) Chiozza (1852), Compt. rend. XXXV. p. 797; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXV. p. 225; Journ. für prakt. Chem. LVIII. p. 226; Pharm. Centralbl. 1853 p. 56; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 499.

welcher reine Salpetersäure angewendet wurde, waren die Resultate dieselben. Nach 4—5stündigem Sieden wurde die auf der Säure schwimmende Oelschicht decantirt, gewaschen und endlich mit concentrirter Kalilauge behandelt. Es bildete sich sofort eine syrupartige, stark gefärbte Emulsion, welche einen krystallinischen Niederschlag suspendirt enthielt, der sich nach Zusatz von viel Wasser vermehrte. Die Flüssigkeit wurde filtrirt und die klare Lösung zur Bereitung der Pelargonsäure bestimmt, welche den grössten Theil des Productes bildet. Der Niederschlag wurde nach der Fällung zur Entfernung eines verunreinigenden neutralen Oeles mit Aether behandelt und dann aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt.

Der so gereinigte Niederschlag ist das Kalisalz einer eigenthümlichen stickstoffhaltigen Säure, welche die Elemente der Pelargonsäure und des Stickstoffoxydes enthält.

Um diese Säure zu isoliren, löst man das Kalisalz in heissem Wasser, und zersetzt die Lösung durch eine verdünnte Mineralsäure; die Säure setzt sich im Gefäss als ein sehr schweres Oel zu Boden, ist schwach gelblich gefärbt und besitzt einen schwachen Geruch, welcher mit dem der Pelargonsäure keine Aehnlichkeit besitzt. Um sie zu reinigen, wäscht man sie mit siedendem Wasser und trocknet sie im Wasserbade. Ueber Chlorcalcium kann man sie nicht trocknen, weil sie etwas davon auflöst.

Sie bringt auf Leinwand einen gelben Fleck hervor, auf Papier einen Fettfleck, welcher in der Wärme verschwindet. Erhitzt man eine kleine Menge in einem Probirglase, so kommt ein Moment, wo fast augenblicklich eine reichliche Entwickelung von Stickoxyd, gemengt mit brennbaren Gasen, sich zeigt.

Die Analyse dieser Säure gab folgende Zahlen:

	Chiozza.	*Theorie.*[1]
Kohlenstoff	48,5	48,5
Wasserstoff	8,4	8,2
Stickstoff	13,3	12,8.

Alle Salze dieser Säure sind in kaltem Wasser sehr wenig löslich.

Das *Ammoniaksalz* krystallisirt in glänzenden, langen Lamellen. Ein mit der Säure befeuchtetes Papier färbt sich gelb und verliert seine Durchsichtigkeit, wenn man es in 1000fach verdünnte Ammoniaklösung taucht.

Das *Kalisalz* bildet ausgezeichnet viereckige, schön gelbe und glänzende Tafeln, die sich in kaltem Alkohol und Wasser sehr wenig, leicht aber in siedendem Wasser und Alkohol lösen. Rasch erhitzt brennt es wie ein Gemenge von Salpeter und Kohle ab und hinterlässt kohlensaures Kali.

Das *Natronsalz* bildet schön gelbe, dem Kalisalz ähnliche Blättchen; eine heiss gesättigte Lösung dieses Salzes setzt beim Erkalten fast die ganze Menge wieder ab.

Das *Barytsalz*, $C_{18} H_{17} Ba O_4$, $2 N O_2$ ist ein gelbes, sehr leichtes Pulver, das 23,3 Proc. Baryum enthält.

Das *Silbersalz*, $C_{18} H_{17} Ag O_4$, $2NO_2$ ist dem Barytsalz ähnlich; bei der Analyse gab es 33,6 Proc. Silber. Wird es an der Luft erhitzt, so entzündet es sich und verbrennt mit grünlicher Flamme unter Hinterlassung von reinem Silber.

Pelargylchlorür.

Zusammensetzung: $C_{18} H_{17} O_2 Cl$.

§ 1183. Man erhält es[1]) vermittelst Pelargonsäure und Phosphorsuperchlorid. Durch letzteres wird die Pelargonsäure unter Entwickelung von reichlichen Salzsäuredämpfen heftig angegriffen: nimmt man die Operation in einer Retorte vor, so destillirt eine farblose Flüssigkeit über, die ein Gemisch ist von Pelargylchlorür und Phosphoroxychlorür. Man rectificirt das Product, wobei man die ersten Antheile bei Seite stellt, bis der Siedepunkt der Flüssigkeit constant geworden ist.

Das Pelargylchlorür ist flüssig, schwerer als Wasser und von erstickendem Geruche; an der Luft verbreitet es dicke Nebel. Es siedet bei 220°. Mit Alkohol gemischt erhitzt es sich bedeutend unter Bildung von pelargonsaurem Aethyloxyd.

III. *Die Fettsäuregruppe*.

§ 1184. Diese Gruppe enthält bis jetzt nur die Fettsäure, die Amide dieser Säure und einige Derivate derselben.

Die Fettsäureverbindungen schliessen sich durch Veränderung,

---

1) Cahours (1850), a. a. O.

welche die Oelsäure in der Wärme erleidet und wodurch sie in Fettsäure übergeht, an die Oelsäureverbindungen (*Palmitinsäurereihe*) an.

Fettsäure.

Syn.: Brenzölsäure, Pyroleïnsäure, *acid. sebacicum.*

Zusammensetzung: $C_{20}H_{18}O_8 = C_{20}H_{16}O_6, 2HO$.

§ 1185. Wenn man das Product der Destillation fetter Körper mit siedendem Wasser auszieht, so schlagen sich aus der Flüssigkeit beim Erkalten dünne und blättrige Krystalle von Fettsäure nieder [1]). Diese Säure wurde zuerst von Thénard bemerkt. Da die Fettsäure nach Redtenbacher aus dem Oleïn und der Oelsäure entsteht, so muss man zu ihrer Darstellung Olivenöl oder die rohe Oelsäure, wie sie als Nebenproduct in den Stearinsäurekerzenfabriken erhalten wird, anwenden.

Bei der Destillation von Oleïn oder Oelsäure, gehen in die Vorlage saures Wasser, fette Säuren und ölartige Kohlenwasserstoffe über. Das Product der Destillation wird mit Wasser gekocht und die Flüssigkeit siedend heiss filtrirt. Die erste Abkochung erstarrt gewöhnlich beim Erkalten zu einer Masse; man fährt fort mit siedendem Wasser zu behandeln, bis die Flüssigkeiten beim Erkalten nichts mehr absetzen. Die so erhaltenen Krystalle sind etwas gefärbt und von brenzlichem Geruche; sie werden in einer Lösung von kohlensaurem Natron gelöst, so dass die Säure vollkommen gesättigt ist; die Flüssigkeit wird zur Entfärbung mit Thierkohle gekocht. Die filtrirte Flüssigkeit wird im Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand gepulvert und in gelinder Wärme mit wasserfreiem Alkohol behandelt, welcher die vielleicht darin enthaltene kleine Menge von caprylsaurem und rutinsaurem (caprinsaurem) Kali auflöst. Der unlösliche Rückstand wird in Wasser gelöst, die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt und Salzsäure im geringen Ueberschusse zugesetzt.

---

1) Thénard, Ann. de Chim. XXXIX. p. 193; Dumas und Péligot, Ann. de Chim. et de Phys. LVII. p. 332; Ann. der Chemie und Pharm. XIV. p. 50; Redtenbacher, ibid. XXXV. p. 188; Bouis, Compt. rend. XXXIII. p. 141; Ann. der Chemie und Pharm. LXXX. p. 303; Journ. für prakt. Chem. LIV. p. 46; Pharm. Centralbl. 1851 p. 796; Liebig und Kopp's Jahresber. 1851 p. 444.

Die Fettsäure setzt sich sodann beim Erkalten ab. Man reinigt sie durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser.

Vorstehendes Verfahren giebt nur sehr kleine Mengen von Fettsäure; es ist deshalb bei weitem vorzuziehen, zur Darstellung der Fettsäure Ricinusöl mit sehr concentrirter Kalilauge zu behandeln. Nach den Versuchen von Bouis bildet die Ricinolsäure in Verbindung mit Glycerin den grössten Theil dieses Oeles; diese Säure zerfällt beim Behandeln mit Kali unter Wasserstoffentwickelung in Fettsäure und Caprylalkohol (§ 1191).

Beim Behandeln von Rautenöl und Rutinsäure (Caprinsäure) mit Salpetersäure scheint sich auch etwas Fettsäure zu bilden [1]).

Die Fettsäure bildet perlmutterglänzende, weisse, sehr leichte Schuppen oder Nadeln, welche der Benzoesäure sehr ähnlich sind. Sie besitzt einen sauren Geschmack und röthet stark Lakmus, verliert bei 100° nichts von ihrem Gewicht, schmilzt bei 127° und erstarrt beim Erkalten zu einer Krystallmasse; bei höherer Temperatur sublimirt sie. Die geschmolzene Säure hat ein spec. Gew. von 1,1317. Ihre Dämpfe reizen zum Husten und zeigen den eigenthümlichen Geruch aller fetten Körper.

Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in heissem; sie ist gleichfalls leicht löslich in Alkohol, Aether und fetten Oelen.

Mit Kali zusammengeschmolzen entwickelt sie Wasserstoffgas und bildet ein Salz, aus welchem Schwefelsäure eine flüssige Säure abscheidet (Gerhardt).

Chlor greift sie im Sonnenlichte unter Bildung gechlorter Producte an (§ 1189).

Salpetersäure wirkt nur sehr langsam auf die Fettsäure ein; jedoch nach mehrere Tage fortgesetztem Sieden gelingt es, einige Gramme in eine weisse, krystallinische Säure umzuwandeln, welche nach Schlieper [2]) die Zusammensetzung und alle Eigenschaften der Pyroweinsäure zeigt:

$$\underbrace{C_{20}H_{18}O_8}_{\text{Fettsäure.}} + O_{10} = 2\,\underbrace{C_{10}H_8O_8}_{\text{Pyroweinsäure.}} + 2\,HO.$$

1) R. Wagner (1852), Journ. für prakt. Chem. LVII. p. 435; Pharm. Centralblatt 1853 p. 89; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 463.

2) Schlieper, Ann. der Chem. und Pharm. LXX. p. 121.

Nach Carlet verwandelt sich die Fettsäure durch Salpetersäure in Bernsteinsäure.

Bouis glaubt, dass die Fettsäure gewerbliche Anwendung finden könnte. Ihr hoher Schmelzpunkt und ihre leichte Brennbarkeit gestatten es, sie mit leicht schmelzenden Substanzen zu der Fabrikation von Kerzen zu verwenden.

§ 1186. W. Mayer (in München) hat unter dem Namen *Ipomsäure*[1]) eine Substanz beschrieben, welche der Fettsäure gleich zusammengesetzt ist.

Diese Ipomsäure wird durch Behandeln von Convolvulinolsäure und Jalappinolsäure, die sich durch die Einwirkung von Basen auf zwei Derivate des Jalappenharzes, das Convolvulinol und das Jalappinol bilden, erzeugt:

$$\underbrace{C_{36}H_{24}O_6}_{\text{Convolvulinolsäure.}} + 6\,NO_5 = \underbrace{C_{20}H_{18}O_8}_{\text{Ipomsäure.}} + 2\,\underbrace{C_2O_3,\ HO}_{\text{Oxalsäure.}} + 3\,HO;$$

$$\underbrace{C_{32}H_{30}O_6}_{\text{Jalappinolsäure.}} + 11\,NO_5 = \underbrace{C_{20}H_{18}O_8}_{\text{Ipomsäure.}} + 6\,\underbrace{C_2O_3,\ HO}_{\text{Oxalsäure.}} + 6\,HO.$$

Mit Ausnahme des Schmelzpunktes, der bei 104° liegt, stimmen alle Eigenschaften der Ipomsäure mit denen der Fettsäure überein.

Sie erscheint in mikroskopischen, weissen, feinen Nadeln, manchmal auch in dünnen Blättern, deren Dampf eingeathmet kratzend wirkt und wie der von fetten Säuren riecht. Beim Reiben wird sie stark elektrisch. Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in siedendem Wasser, in Alkohol und Aether.

Die ipomsauren Alkalien sind in Wasser sehr leicht löslich. Das Barytsalz ist wenig löslich in Wasser und Alkohol; das Kalksalz ist fast unlöslich. Chlorcalcium giebt mit ipomsaurem Ammoniak einen Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch wird.

---

1) W. Mayer (1852), Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIII. p. 121; Journ. für prakt. Chem. LVII. p. 454; Pharm. Centralbl. 1852 p. 897; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 636; siehe auch Ann. der Chem. und Pharm. XCII. p. 125.

Metallderivate der Fettsäure. Fettsaure Salze.

§ 1187. Die Fettsäure ist eine zweibasische Säure. Es giebt neutrale und saure fettsaure Salze:

Neutrale fettsaure Salze $C_{20}H_{16}M_2O_8 = C_{20}H_{16}O_6, 2\,MO$,

Saure fettsaure Salze $C_{20}H_{17}M\ O_8 = C_{20}H_{16}O_6, \left.\begin{matrix}MO\\HO\end{matrix}\right\}$.

Die fettsauren Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser löslich; die anderen fettsauren Salze werden durch doppelte Zersetzung erzeugt.

Mit Ausnahme des sauren Ammoniaksalzes zersetzen sich die sauren fettsauren Salze sehr leicht.

Das *neutrale Ammoniaksalz* ist leicht löslich in Wasser, krystallisirt verworren und verliert beim Austrocknen Ammoniak. Das *saure Salz* bildet federähnliche, in Alkohol wenig lösliche Krystalle.

Das *Kalisalz*, $C_{20}H_{16}K_2O_8$ durch Neutralisiren von kohlensaurem Kali mit Fettsäure erhalten, krystallisirt aus der concentrirten Lösung in kleinen, in Wasser leicht löslichen Warzen, die nicht zerfliessen und sich in absolutem Alkohol nur wenig lösen.

Das *Natronsalz* krystallisirt wie das Kalisalz, ist aber in Wasser weniger leicht löslich.

Das *Kalksalz* enthält $C_{20}H_{16}Ca_2O_8$ (bei 100°). Chlorcalcium giebt mit fettsaurem Ammoniak einen in Wasser ziemlich leicht löslichen Niederschlag von fettsaurem Ammoniak. Die verdünnte Lösung krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in weissen, sehr feinen, glänzenden Blättchen. Bei der Destillation von fettsaurem Kalk erhält man ein Gemenge von Substanzen, deren Siedepunkte zwischen 60 und 200° liegen; man bemerkt darunter Aldehyde, unter anderen auch Oenanthylhydrür und wahrscheinlich auch Propionylhydrür (Chiozza und Calvi).

Das *Eisenoxydsalz*, durch doppelte Zersetzung dargestellt, ist von fleischrother Farbe. Beim Behandeln mit kohlensaurem Ammoniak zersetzt es sich: ein Theil des Eisenoxydsalzes bleibt in Lösung, während ein anderer Theil sich in ein basisches Salz verwandelt. Die Lösung ist roth. Das neutrale Salz schmilzt in der Wärme und zersetzt sich darauf unter Aufblähen.

Das *Kupfersalz* ist ein blaugrüner Niederschlag. Die der freiwilligen Verdunstung überlassene Mutterlauge bildet auf der Oberfläche eine aus Krystallkörnern bestehende grüne Kruste. Das Salz schmilzt in der Wärme, bevor es sich zersetzt.

Das *Bleisalz* ist ein weisser Niederschlag, der beim Behandeln mit Ammoniak einen Theil der Säure abgiebt und sich in ein basisches Salz verwandelt.

Das *Silbersalz*, $C_{20} H_{16} Ag_2 O_8$ ist ein weisser, käsiger vermittelst eines Silbersalzes und fettsauren Ammoniaks entstehender Niederschlag. Es ist sehr wenig löslich in Wasser; beim Erhitzen in einem Probirglase giebt es metallisches Silber und ein weisses krystallinisches Sublimat.

Das *Quecksilberoxydulsalz* bildet sich beim Behandeln einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul entweder mit Fettsäure, oder mit einem löslichen fettsauren Salze.

Methyl-, Aethyl .... derivate der Fettsäure. Fettsaure Aether.

§ 1188. **Fettsaures Methyloxyd**[1], $C_{24} H_{22} O_8 = C_{20} H_{16} (C_2 H_3)_2 O_8$. Man löst Fettsäure in concentrirter Schwefelsäure und giesst unter Umrühren nach und nach Holzgeist in die Lösung, wobei man das Gemenge zur Vermeidung von Temperaturerhöhung in kaltes Wasser stellt; hierauf setzt man eine grosse Menge Wasser hinzu, um den Aether abzuscheiden, wäscht zuerst mit alkalischem, dann mit reinem Wasser und reinigt ihn zuletzt durch Umkrystallisiren aus Alkohol.

Das fettsaure Methyloxyd ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, schmilzt bei $25\frac{1}{2}°$ und krystallisirt beim Erkalten in schönen Nadeln. Fest ist es schwerer als Wasser, geschmolzen aber leichter. Es riecht ausserordentlich schwach und siedet ohne sich zu verändern bei 285°.

Durch Kali wird es in fettsaures Kali und Holzgeist verwandelt. Ammoniak führt es in Sebammid über.

---

1) Carlet (1853), Compt. rend. XXXVII. p. 136; Journ. für prakt. Chem. LX. p. 181; Pharm. Centralbl. 1853 p. 669; Liebig und Kopp's Jahresber. 1853 p. 430.

Fettsaures Aethyloxyd [1], Fettsäureäther $C_{28}H_{26}O_8 = C_{20}H_{16}(C_4H_5)_2O_8$. Man erhält diesen Aether, indem man trocknes salzsaures Gas durch eine weingeistige Lösung von Fettsäure leitet und sodann zu der Flüssigkeit Wasser setzt, wodurch sich der Aether auf der Oberfläche vollständig abscheidet. Hierauf wird er mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Der Fettsäureäther ist ölig, farblos und sehr dünnflüssig, erstarrt bei — 9° krystallinisch und siedet bei 308°. Er löst sich nicht in kaltem Wasser, löst sich aber leicht in Alkohol. Er ist leichter als Wasser und riecht sehr angenehm nach Melonen.

Gechlorte Derivate der Fettsäure.

§ 1189. Chlor wirkt nur im directen Sonnenlichte auf die Fettsäure ein und bildet dann die beiden Körper $C_{20}\left\{\begin{matrix}H_{17}\\Cl\end{matrix}\right.O_8$ und $C_{20}\left\{\begin{matrix}H_{16}\\Cl_2\end{matrix}\right.O_8$. Diese Producte sind gelblich und bei gewöhnlicher Temperatur teigartig [2].

Amide der Fettsäure.

§ 1190. Man kennt zwei Amide der Fettsäure [3], das eine, das *Sebamid*, entspricht dem neutralen fettsauren Ammoniak, das eine, die *Sebaminsäure*, dem sauren fettsauren Ammoniak:

Sebamid $C_{20}H_{20}N_2O_4 = C_{20}H_{18}O_8 + 2\,NH_3 - 4\,HO$,

Sebaminsäure $C_{20}H_{19}N\,O_6 = C_{20}H_{18}O_8 + NH_3 - 2\,HO$.

Sebamid, $C_{20}H_{20}N_2O_4$. Man stellt es dar, indem man eine alkoholische Lösung von fettsaurem Aethyloxyd mit starker Ammoniaklösung in einem verschlossenen Gefässe ungefähr einen Monat lang digerirt. In der Flüssigkeit bildet sich nach dieser Zeit eine dicke und etwas körnige Substanz, aus Sebamid bestehend, die man durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt.

---

1) Redtenbacher, Ann. der Chem. und Pharm. XXXV. p. 193.

2) Carlet, a. a. O.

3) Rowney (1851), Chem. Soc. Quart. Journ. IV. p. 334; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXII. p. 123; Journ. für prakt. Chem. LV. p. 325; Liebig und Kopp's Jahresber. 1851 p. 450.

Das fettsaure Methyloxyd giebt mit Ammoniak gleichfalls Sebamid.

Das Sebamid ist unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in siedendem, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in siedendem; beim Erkalten der weingeistigen Lösung scheidet es sich in breiten, runden Krystallkörnern aus, die unter dem Mikroskop als aus einer Anhäufung nadelförmiger Krystalle bestehend, erscheinen. Die Lösungen sind neutral.

Es ist unlöslich in verdünnter Ammoniaklösung. In der Kälte wird es von Kali nicht angegriffen, durch concentrirtes siedendes Kali wird daraus Ammoniak entwickelt.

Unter dem Einflusse des Wassers verwandelt sich das Sebamid in sebamidsauren Ammoniak (Carlet).

Sebaminsäure, $C_{20} H_{19} N O_6$. Sie findet sich in den Mutterlaugen von der Darstellung des Sebamids. Man concentrirt durch Abdampfen und fällt durch Salzsäure. Man erhält so einen wirklichen Niederschlag, den man mit kaltem Wasser wäscht, ihn sodann in schwachem Ammoniak auflöst, um eine kleine Menge von Sebamid abzuscheiden, und die Säure wieder mit Salzsäure fällt. Man krystallisirt sie aus Wasser um.

Die Sebaminsäure setzt sich aus der wässrigen Lösung in rundlichen dem Sebamid ähnlichen Körnern ab. Sie ist leicht löslich in Alkohol und siedendem Wasser; die Lösungen reagiren sauer. Sie unterscheidet sich von dem Sebamid dadurch, dass sie in schwachem Ammoniak löslich ist.

Beim Sieden mit Kali entwickelt sie Ammoniak.

Ihre ammoniakalische Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen in Salpetersäure und überschüssigem Ammoniak löslichen Niederschlag; sie fällt ferner essigsaures Bleioxyd, nicht aber die Salze der alkalischen Erden.

Anhang.

§ 1191. Ricinusölsäure [1], Ricinölsäure, $C_{36} H_{34} O_6$. Dieser Körper bildet die flüssige fette Säure, die man bei der Verseifung des Ricinusöls erhält; er schliesst sich in Folge der Einwir-

---

1) Bussy und Lecanu, Journ. de Pharm. XIII. p. 57; Saalmüller, Ann. der Chemie und Pharm. LXIV. p. 108; Pharm. Centralbl. 1847 p. 929, Svanberg und Kolmodin, Journ. für prakt. Chem. XLV. p. 431; Scharling, ibid. XLV. p. 434; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 562 u. 564.

kung des Kali, wodurch er, wie wir (§ 1168) gesehen haben, unter Wasserstoffentwickelung in Octyloxydhydrat und in Fettsäure zerfällt, an die Octylgruppe und Fettsäuregruppe an.

Wenn man Ricinusöl mit Natron oder Kalilauge einige Zeit lang erhitzt, so erhält man eine Seife, die sich in Wasser leicht und vollständig löst. Wird diese Seife durch Salzsäure oder Weinsäure zersetzt, so scheidet sich die ölartige Ricinölsäure ab, die eine kleine Menge fester Fettsäure gelöst enthält. Um letztere abzuscheiden, mengt man die ölige Säure etwa mit $^1/_3$ Volumen Alkohol und setzt die Flüssigkeit einige Zeit lang einer Kälte von — 10° bis — 12° aus. Man trennt den krystallinischen Absatz durch Filter und Presse. Verdunstet man sodann den Alkohol, so scheidet sich die Ricinölsäure in der Kälte in fester Gestalt ab. Die so erhaltene Ricinölsäure ist jedoch nicht vollkommen rein: um sie zu reinigen, bringt man sie mit überschüssiger Bleiglätte zusammen, wodurch sie in das Bleisalz verwandelt wird; man löst dieses Salz in Aether und zersetzt die ätherische Lösung durch Salzsäure. Man setzt sodann Wasser zu dem Gemenge und verjagt den Aether im Wasserbade. Die Ricinölsäure bleibt sodann als gelbliches Oel zurück; man verseift es mit überschüssigem Ammoniak, fällt die Seife mit Chlorbaryum, wäscht das Barytsalz und trocknet es, löst es bei gelinder Wärme in starkem Alkohol, wobei das Schmelzen der Salze sorgfältig zu vermeiden ist. Aus der weingeistigen Lösung setzt sich der ricinölsaure Baryt in kleinen Körnern ab, die man durch Umkrystallisiren reinigt. Die Ricinölsäure wird daraus durch Salzsäure abgeschieden.

Bei gewöhnlicher Temperatur erscheint die Ricinölsäure als farbloser oder gelblich gefärbter Syrup, der ohne Geruch, aber von scharfem, sehr unangenehmem und lange anhaltendem Geschmacke ist. Ihr spec. Gew. = 0,940 bei 15°. Bei — 6° bis — 10° (Saalmüller; bei 0° Svanberg und Kolmodin) erstarrt sie vollkommen zu einer aus Kugeln bestehenden Masse. Sie mischt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether; die Lösung reagirt sauer und zersetzt die kohlensauren Salze unter Aufbrausen.

Die Analyse der Ricinölsäure gab folgende Zahlen:

	Saalmüller.			$C_{36}H_{34}O_6$.
Kohlenstoff	73,06	73,16	73,15	72,4
Wasserstoff	11,68	11,59	11,51	11,4.

Saalmüller drückt vorstehende Zahlen durch die Formel $C_{38}H_{36}O_6$

aus, die Reaction, welche die Ricinölsäure unter dem Einflusse des Kalis zeigt, macht aber die Formel $C_{36} H_{34} O_6$ wahrscheinlicher.

Die Ricinölsäure lässt sich unzersetzt nicht destilliren; die zuerst übergehenden Producte sind sehr dünnflüssig, später destilliren aber sehr dicke, unangenehm riechende Producte über. Fettsäure bildet sich dabei nicht.

Bei gewöhnlicher Temperatur absorbirt die Ricinölsäure keinen Sauerstoff aus der Luft.

Schweflige Säure ist ohne Wirkung auf die Ricinölsäure.

§. 1192. Die ricinölsauren Salze sind fast alle krystallisirbar; sie sind löslich in Alkohol, zum Theil auch in Aether. Beim Aufbewahren verändern sie sich nicht und absorbiren keinen Sauerstoff aus der Luft.

Das *Barytsalz*, $C_{36} H_{33} Ba O_6$ krystallisirt aus Alkohol in sanft anzufühlenden Blättchen. Es ist wenig löslich in Wasser; bei der Analyse gab es:

	Saalmüller.		*Svanberg u. Kolmodin.*	*Theorie.*
Kohlenstoff	59,60	60,03	58,80	59,18
Wasserstoff	9,60	9,26	8,96	9,04
Baryt	20,23	20,33	20,78	20,82.

Das *Strontiansalz*, $C_{36} H_{33} Sr O_6$ krystallisirt aus Alkohol in kleinen Körnern. Man erhält es durch Fällen einer Lösung von ricinölsaurem Ammoniak durch Chlorbaryum.

Das *Kalksalz*, $C_{36} H_{33} Ca O_6$ (bei 100°) bildet Blättchen, welche sich bei 80° zu einer gelben, zerbrechlichen und nach dem Erkalten zerreiblichen Masse bilden.

Das *Magnesiasalz*, $C_{36} H_{33} Mg O_6$ ist leicht löslich in Alkohol und krystallisirt daraus in feinen Nadeln.

Das *Bleisalz*, $C_{36} H_{33} Pb O_6$ ist löslich in Aether und setzt sich daraus beim Verdampfen als durchscheinende, krystallinische Masse ab; es schmilzt bei 100° zu einer zähen Masse, die nach dem Erkalten zerreiblich wird. Man stellt es dar, indem man Bleiglätte bei gelinder Wärme mit Ricinölsäure digerirt. Mengt man die ammoniakalische Lösung dieser Säure mit essigsaurem Bleioxyd, so erhält man einen käsigen Niederschlag von veränderlicher Zusammensetzung.

Das *Silbersalz*, $C_{36} H_{33} Ag O_6$ ist schwierig rein darzustellen. Versucht man den auf Zusatz von ricinölsaurem Ammoniak zu sal-

petersaurem Silberoxyd entstehenden Niederschlag in der Wärme in Alkohol oder Aether aufzulösen, so löst sich nur eine sehr kleine Menge des Niederschlags und der Rückstand schwärzt sich. Bei der Analyse eines Niederschlags vermittelst verdünnten salpetersauren Silberoxydes und einer überschüssiges Ammoniak enthaltenden Lösung von ricinölsaurem Ammoniak erhalten, erhielt man:

	Saalmüller.		*Theorie.*
Kohlenstoff	54,01	53,76	53,33
Wasserstoff	8,42	8,32	8,14
Silberoxyd	27,49	27,49	28,64.

§ 1193. Das ricinölsaure Aethyloxyd, $C_{40}H_{38}O_6 = C_{36}H_{33}(C_4H_5)O_6$ wird erhalten, indem man durch eine Lösung von Ricinölsäure in absolutem Alkohol salzsaures Gas leitet. Man setzt zu dem Product Wasser und wäscht es mit kohlensaurem Natron. Es ist ein gelbliches Oel, das nicht unzersetzt destillirt werden kann; bei der Analyse gab es:

	Saalmüller.	*Analyse.*
Kohlenstoff	73,87	73,61
Wasserstoff	11,76	11,65.

§ 1194. Ricinolamid[1]), $C_{36}H_{35}NO_4$. Wird Ricinusöl mit weingeistiger oder auch nur mit wässriger Ammoniaklösung digerirt, so verwandelt es sich nach einigen Wochen in eine feste Verbindung, in das Amid der Ricinölsäure. Dieses Amid erscheint in farblosen, bei 66° schmelzenden, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Aether löslichen Warzen. Es brennt mit stark russender Flamme.

Mineralsäuren zersetzen es schon in der Kälte und scheiden Ricinölsäure ab.

Kali greift es in der Kälte nicht an; in der Wärme aber entwickelt es, wenn es sehr concentrirt ist, Ammoniak und bildet ricinölsaures Kali. Diese Umwandelung ist gewöhnlich von einer secundären Reaction begleitet, bei welcher sich Octyloxydhydrat und fettsaures Kali bilden.

§ 1195. Ricinelaïdinsäure[2]), Palminsäure, $C_{36}H_{34}O_6$(?).

---

1) J. Bouis (1851), Compt. rend. XXXIII. p. 142; Ann. der Chemie und Pharm. LXXX. p. 304; Journ. für prakt. Chem. LIV. p. 47; Pharm. Centralbl. 1851 p. 797; Liebig und Kopp's Jahresber. 1851 p. 445.

2) Boudet (1832), Ann. de Chim. et de Phys. L. p. 411; Playfair, Philos. Magaz. XXIX. p. 475; Ann. der Chem. und Pharm. LX. p. 322.

Diese, mit der Ricinölsäure wahrscheinlich isomere Säure bildet sich durch Andersgruppirung der Moleküle dieser letzteren unter dem Einflusse von salpetrigsauren Dämpfen.

Wenn man auf Ricinusöl Untersalpetersäure oder saures salpetersaures Quecksilberoxyd einwirken lässt, so verwandelt sich dasselbe in eine feste Masse. Dieses Festwerden geschieht sehr langsam: mit dem Zusatz des Reagens färbt sich das Ricinusöl goldgelb und bleibt einige Stunden, selbst einige Tage lang flüssig, je nach der Menge der damit gemengten Untersalpetersäure; nach und nach verliert es seine Durchsichtigkeit und wird allmälig dick, ohne seine Gleichförmigkeit einzubüssen. Endlich ist es in eine gelbe, noch durchscheinende, wachsähnliche Masse verwandelt, die in Folge einer Art verworrener Krystallisation gestreift erscheint. Dieses Festwerden geht in 7 Stunden, 20 Stunden oder 60 Stunden, oder noch später vor sich, je nachdem man $^1/_{20}$, $^1/_{80}$, $^1/_{200}$ oder noch weniger Untersalpetersäure angewendet hat. Ist die Menge noch grösser und erreicht sie z. B. $^1/_3$ oder die Hälfte vom Gewicht des Ricinusöles, so ist das Mischen mit beträchtlicher Wärmeentwickelung und lebhaftem Aufbrausen begleitet und das Oel bleibt klebrig. Dieses feste Product ist das *Ricinelaïdin* (Palmin von Boudet, § 1198).

Man verseift das Ricinelaïdin mit siedendem Kali, fällt die Seife mit Kochsalz, löst die Seife in der Wärme in einer grossen Menge siedenden Wassers und setzt überschüssige Salzsäure hinzu. Die Ricinelaïdinsäure scheidet sich dadurch als Oel ab, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Man presst die Masse zwischen Fliesspapier aus und krystallisirt aus Alkohol um.

Diese letzte Operation ist mit einigen Schwierigkeiten verknüpft und reüssirt nur, wenn man die gehörige Menge Alkohol anwendet, und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlässt; wie stark aber auch der Alkohol sein möge, den man anwendet, wenn die Lösung nicht gewisse Bedingungen, die noch nicht genau ermittelt sind, erfüllt, so verbindet sich der grösste Theil der Säure mit einer kleinen Menge Alkohol und scheidet sich auf der Oberfläche der Lösung als ölige Flüssigkeit ab, die nach kürzerer oder längerer Zeit zu einer verworren krystallisirten Masse erstarrt, während die darunter befindliche Lösung weit weniger Säure enthält und regelmässiger krystallisirt.

Die Ricinelaïdinsäure kann man auch direct durch Behandeln der Ricinölsäure mit salpetrigsauren Dämpfen darstellen.

Die reine Ricinelaïdinsäure krystallisirt in weissen, seideglänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln, die jedoch zuweilen auch palmenzweigähnlich gruppirt sind. Sie löst sich in allen Verhältnissen in starkem Alkohol und Aether; 5 Th. Alkohol von 22 Grad lösen 1 Th. Säure bei 50° auf. Die Lösung röthet Lakmus.

Die Ricinelaïdinsäure gab bei der Analyse:

	Playfair.		$C_{36}H_{34}O_6$.
Kohlenstoff	73,89	73,61	72,4
Wasserstoff	11,86	11,84	11,4.

Playfair[1]) drückt diese Zahlen durch die Formel $C_{34}H_{32}O_5$ aus.

Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt bei 50° (Boudet; bei 45° oder 46° Playfair). Schnell in einer Retorte erhitzt, destillirt es zum grössten Theile unverändert über und verbreitet dabei denselben Geruch (Oenanthylhydrür?), den man bei der Destillation des Ricinusöles bemerkt; gegen das Ende geht etwas gefärbtes brenzliches Oel über, sodann erscheinen dicke, gelbe Dämpfe und in der Retorte bleibt nur ein geringer Kohlenrückstand.

§ 1196. Die ricinelaïdinsauren Salze können leicht dargestellt werden.

Das *Ammoniaksalz* wird durch Erhitzen von Ricinelaïdinsäure mit kohlensaurem Ammoniak erhalten. Es ist nicht krystallisirt erhalten worden.

Das *Natronsalz* wird durch Sättigen der Ricinelaïdinsäure mit kohlensaurem Natron dargestellt; die weingeistige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte. Die wässrige Lösung krystallisirt nicht besser; wenn man dieselbe mit viel Wasser verdünnt, so wird das neutrale Salz zersetzt und man erhält ein *saures Salz*, das aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Das saure Salz reagirt sauer, während das neutrale Salz alkalisch reagirt.

Das *Barytsalz*, $C_{36}H_{33}BaO_6$ bildet ein weisses seifenähnliches Pulver; es gab bei der Analyse:

---

1) Wahrscheinlich rührt der Ueberschuss des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in Playfair's Analysen davon her, dass die Ricinelaïdinsäure nicht vollständig von den festen fetten Säuren, die man in kleiner Menge bei der Verseifung des Ricinusöles erhält, befreit worden war.

	Playfair.	Theorie.
Kohlenstoff	58,04	59,17
Wasserstoff	9,09	9,04
Baryt	21,45	20,82.

Das *Kalksalz* ist in siedendem Alkohol merklich löslich.

Das *Magnesiasalz* reagirt alkalisch, löst sich leicht in Alkohol, besonders in der Wärme, und setzt sich aus der Lösung beim Erkalten in kleinen, unter 100° schmelzenden Blättchen ab.

Das *Kupfersalz* bildet sich beim Mengen eines löslichen ricinölsauren Salzes mit schwefelsaurem Kupferoxyd; es ist schöngrün. In siedendem Alkohol von 40 Graden ist es ziemlich löslich. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung setzt sich das Salz in weissen Flocken ab; wenn aber die Einwirkung des siedenden Alkohols nur etwas verlängert worden, so hat sich das Salz zersetzt in Ricinelaïdinsäure, die sich löst und in braunes Kupferoxyd, das sich niederschlägt.

Das *Bleisalz* ist löslich in siedendem Alkohol; beim Erkalten erstarrt die weingeistige Lösung zu einer durchsichtigen Gallerte; lässt man eine verdünnte Lösung der Salze freiwillig verdunsten, so erhält man seideglänzende Nadeln.

Das *Silbersalz*, $C_{36} H_{33} Ag O_6$ ist unlöslich in Alkohol und Wasser, löslich dagegen in Ammoniak. Die Analyse des Salzes gab:

	Playfair.			Boudet.	Theorie.
Kohlenstoff	51,64	52,66	52,64	,,	53,3
Wasserstoff	8,52	8,23	8,12	,,	8,1
Silber	27,26	27,14	27,69	30,7	26,7.

§ 1197. Ricinelaïdinsaures Aethyloxyd[1]), $C_{40} H_{38} O_6 = C_{36} H_{33} (C_4 H_5) O_6$ (?). Man erhält diesen Aether, indem man salzsaures Gas durch eine weingeistige Lösung von Ricinelaïdinsäure leitet; man fällt und wäscht das Product mit Wasser. Das ricinelaïdinsaure Aethyloxyd krystallisirt beim Erkalten der Flüssigkeit; es schmilzt bei 16°, löst sich ziemlich leicht in kaltem Alkohol, sehr leicht in siedendem.

Die Analyse des ricinelaïdinsauren Aethyloxydes gab:

	Playfair.			Theorie.
Kohlenstoff	72,51	72,27	72,93	73,62
Wasserstoff	12,22	12,05	12,13	11,65.

1) Playfair (1846), a. a. O.

§ 1198. Ricinelaïdin[1], Palmin. Oben (§ 1195) wurde erörtert, auf welche Weise sich dieser Körper bildet. Um ihn zu reinigen, löst man ihn wiederholt in Aether; aus dieser Lösung scheidet er sich in undurchsichtigen Körnern ohne anscheinende Krystallisation aus. Er zeigt einen wachsähnlichen Bruch und schmilzt bei 62 bis 66° (Boudet; bei 43° Playfair). Er riecht dem Oenanthylhydrür ähnlich. Er ist leicht löslich in Alkohol und Aether; bei 30° lösen 300 Th. Alkohol von 36 Graden 50 Th. auf. In siedendem Alkohol löst er sich in weit grösserer Menge.

Playfair fand in dem Ricinelaïdin:

Kohlenstoff	72,84	73,06
Wasserstoff	11,43	11,56.

Siedende Alkalien spalten das Ricinelaïdin in Glycerin und in ricinelaïdinsaures Kali.

Wenn man Ricinelaïdin in einer Retorte erhitzt, so schmilzt es bald, vergrössert sein Volumen und beginnt zu sieden. Es entwickelt sich Gas, Wasserdampf und ein bräunliches Oel von starkem Geruch, welches fast die Hälfte vom angewendeten Ricinelaïdin ausmacht. Bei diesem Zeitpunkt hört die Destillation auf und der nicht destillirte Rückstand bläht sich plötzlich auf, ohne dass man im Stande ist, es zu verhindern. Das Product der Destillation ist das nämliche (Oenanthylhydrür?), das man auch aus dem Ricinusöle erhält; es findet sich darin keine Ricinelaïdinsäure.

---

1) Boudet, a. a. O.; Playfair, a. a. O.; Saalmüller, a. a. O. Nach Boudet soll sich das Ricinelaïdin auch bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Ricinusöl bilden; Saalmüller konnte diesen Körper auf diese Weise nicht darstellen.

Rutinsäurereihe.

§ 1199. Diese Reihe, deren Stamm die Rutinsäure oder Caprinsäure ist, umfasst folgende zwei Gruppen:

I. *Die Nonylgruppe,*

II. *Die Rutinsäuregruppe.*

Die Nonylgruppe enthält Verbindungen, welche mit denen der Methylgruppe, Aethylgruppe, Amylgruppe etc. homolog sind. Die Rutinsäuregruppe ist homolog mit der Ameisensäuregruppe, Essigsäuregruppe, Propionsäuregruppe etc.

I. *Die Nonylgruppe.*

§ 1200. Die Nonylgruppe ist die neunte der homologen Gruppen, welche Alkohol enthalten.

Man kennt von dieser Gruppe nur den mit dem ölbildenden Gas homologen Kohlenwasserstoff.

Nonylen.

Syn.: Elaën.

Zusammensetzung: $C_{18}H_{18}$.

§ 1201. Dieser Kohlenstoff[1]) bildet sich zugleich mit dem homologen Hexylen (§ 1134; Bd. II. p. 831) bei der trocknen Destillation der Hydroleïnsäure und Metaoleïnsäure. In der Vorlage befindet sich eine Oelschicht, die auf einer geringen Wasserschicht schwimmt. Man destillirt diese Oelschicht bei 130°, um eine kleine Menge einer brenzlichen Substanz abzuscheiden. Der übergegangene Theil wird mit verdünnter Kalilösung geschüttelt, um Spuren flüchtiger fetter

1) Frémy (1836), Ann. de Chim. et de Phys. LXV. p. 143.

Säuren zu entfernen, und darauf einige Tage über Chlorcalcium digerirt. Man trennt sodann beide Kohlenwasserstoffe durch fractionirte Destillation. Um das Nonylen vollständig vom Hexylen zu befreien, muss man es lange Zeit einer Temperatur von 100° aussetzen und darauf mehrere Male destilliren. Gewöhnlich enthält es noch kleine Mengen eines brenzlichen Oeles, von welchem es durch Destillation über Kali befreit werden kann.

Das Nonylen ist farblos, in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether. Es riecht durchdringend, brennt mit schönweisser Flamme, siedet gegen 110° und ist leichter als Wasser. Seine Dampfdichte betrug bei zwei Versuchen 4,488 — 4,071. Concentrirte Schwefelsäure scheint auf das Nonylen nicht einzuwirken. Chlor verbindet sich mit ihm.

Gechlortes Derivat des Nonylens.

§ 1202. Nonylenchlorür[1]), Elaenchlorür, $C_{18}H_{18}Cl_2$. Das Nonylen verbindet sich schon in der Kälte mit dem Chlor zu einem Oel, das schwerer ist als Wasser, ziemlich angenehm und anisähnlich riecht und mit grüner russender Flamme brennt.

II. *Die Rutinsäuregruppe.*

§ 1203. Die dieser Gruppe angehörenden Verbindungen enthalten eben so wie ihre Homologen ein Radikal $C_{20}H_{19}O_2$ (*Rutyl*), welches den Wasserstoff in den Typen Metall, Oxyd, Ammoniak u. s. w. ersetzt.

Rutylhydrür.

Syn.: Rutylwasserstoff, Rautenöl, Caprinsäurealdehyd.

Zusammensetzung: $C_{20}H_{20}O_2 = C_{20}H_{19}O_2, H$.

§ 1204. Aus dem Rutylhydrür besteht zum grössten Theile das Rautenöl (*Ruta graveolens*)[1]). Durch wiederholte Rectificationen

1) H. Will (1840), Ann. der Chem. und Pharm. XXXV. p. 235; Berzelius' Jahresber. XXI. p. 351; Cahours, Compt. rend. XXVI. p. 262; Gerhardt (1848), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXIV. p. 103; Ann. der Chem. und Pharm. LXVII. p. 235; Journ. für prakt. Chem. XLV. p. 327; Pharm. Centralbl. 1848 p. 805; R. Wagner, Journ. für prakt. Chem. LI. p. 48; LVII. p. 435.

gereinigt, besitzt dieses Oel einen constanten Siedepunkt; bei einer Temperatur von — 1 bis — 2° krystallisirt es in glänzenden Schuppen; es besitzt den unangenehmen Geruch der Rautenpflanze und einen scharf aromatischen und etwas bitteren Geschmack. Es ist nicht sehr flüssig. Sein spec. Gew. = 0,837 bei 18°.

Es siedet constant und ohne sich zu verändern bei 228 bis 230°. Seine Dampfdichte beträgt 5,83.

Wenn man Rautenöl mit Kali-Kalk mengt, so findet Verbindung statt. Erbitzt man das Gemenge bis über den Siedepunkt des Rautenöles, z. B. bis auf 320°, so ist keine Gasentwickelung zu bemerken. Der Rückstand ist gelblich; in Salzsäure gelöst giebt er Harz mit einer grossen Menge unveränderten Oeles gemischt.

Leitet man Ammoniakgas in eine weingeistige Lösung von Rautenöl, die sich in einem Frostgemisch befindet, so bildet sich eine krystallinische Masse (Caprinaldehyd-Ammoniak), die bei 0° schmilzt und sich in Rautenöl und Ammoniak zersetzt (Wagner).

Leitet man Rautenöl über geschmolzenes Chlorzink, so bildet sich ein Kohlenwasserstoff.

Mit zweifach schwefligsauren Alkalien geht das Rautenöl krystallinische Verbindungen ein (§ 1206).

Concentrirte Schwefelsäure färbt das Rautenöl braunroth; Wasser zerstört diese Färbung und scheidet das unveränderte Oel ab. Die saure Flüssigkeit bildet nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt kein lösliches Salz.

Salzsäure wirkt kaum darauf ein und ertheilt dem Rautenöle nur eine bräunliche Färbung, die auf Zusatz von Wasser verschwindet.

Concentrirte Salpetersäure oxydirt das Rautenöl bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell; das am leichtesten unter diesen Umständen sich bildende Product ist eine ölartige Säure, welche alle Eigenschaften der Pelargonsäure besitzt. Bei Veränderung der Concentration der Salpetersäure und Reguliren der Reaction kann man auch Rutinsäure (Caprinsäure) erhalten. Durch fortgesetzte Einwirkung der Salpetersäure erhält man niedere homologe flüchtige fette Säuren; dabei scheint sich auch nach Wagner etwas Fettsäure zu bilden. Chiozza beobachtete bei dieser Reaction die Bildung einer Verbindung von Stickstoffoxyd mit Pelargonsäure (§ 1182).

Eine wässrige Lösung von salpetersaurem Silberoxyd ist fast ohne alle Einwirkung auf das Rautenöl, selbst in der Siedehitze; ammoniakalisches salpetersaures Silberoxyd wird aber schnell bei dieser Temperatur reducirt, das Oel bedeckt sich mit einem spiegelnden Häutchen und die Wände nehmen ebenfalls ein spiegelndes Ansehen an.

Das Chlor wird von dem Rautenöl lebhaft absorbirt; die Masse erhitzt sich, verdickt sich und entwickelt Salzsäure.

Nach R. Wagner [1]) bildet sich Rautenöl, wenn man eine Mischung von Leberthran und concentrirter Schwefelsäure mit Aetzkali, Aetznatron, Aetzbaryt u. s. w. übersättigt und destillirt; in dem Leberthrane ist auch das Oxydationsproduct des Rautenöles, die Caprinsäure enthalten.

§ 1205. Ein mit dem Rautenöl isomerer, vielleicht auch polymerer Körper wird erhalten [2]), indem man den sauerstoffhaltigen Antheil des Rautenöles in dem drei- bis vierfachen Volumen gewöhnlichem Alkohol löst und durch die Lösung Chlorwasserstoff im Ueberschusse leitet. Wenn das Gemenge braun und rauchend geworden ist, trennt man durch Destillation die flüchtigsten Antheile und mengt den Rückstand mit Wasser. Es scheidet sich dadurch ein Oel ab, das nach dem Rectificiren angenehm nach Obst riecht. Dieses neue Oel siedet bei derselben Temperatur wie das Rautenöl, nämlich zwischen 230 und 235°; durch Kali wird es nicht angegriffen. Nach einiger Zeit erstarrt es bei einer Temperatur, bei welcher das Rautenöl noch ganz flüssig ist; die Krystalle schmelzen bei + 13°.

Die Krystalle lösen sich in der Kälte leicht in concentrirter Schwefelsäure, die sich dadurch kaum färbt; erhitzt man das Gemenge, so bildet sich eine gepaarte Säure, deren Barytsalz in Wasser löslich ist.

Das Pfeffermünzöl hat auch die Zusammensetzung des Rautenöles (siehe *Dritter Theil*, Aetherische Oele).

---

1) R. Wagner (1849), Journ. für prakt. Chem. XLVI. p. 155; Liebig und Kopp's Jahresber. 1849 p. 435.

2) R. Wagner (1851), Journ. für prakt. Chem. LII. p. 48; LVII. p. 435; Pharm. Centralbl. 1851 p. 133; Liebig und Kopp's Jahresber. 1851 p. 518; Bertagnini (1852), Ann. der Chem. und Pharm. LXXXV. p. 283; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 620.

Schwefligsaure Derivate des Rutylhydrürs.

§ 1206. Das Rutylhydrür verbindet sich direct mit den zweifach schwefligsauren Alkalien.

Schwefligsaures Rutyl-Ammoniumoxyd, schwefligsaures Caprinsäurealdehyd-Ammoniak, $C_{20}H_{19}(NH_4)O_2, 2SO_2 + 4Aq$. Diese Verbindung wurde zuerst von R. Wagner dargestellt. Man erhält sie, indem man Rautenöl mit einer Lösung von zweifach schwefligsaurem Ammoniak zusammenschüttelt; es bildet sich eine Art von Emulsion, die nach und nach butterartig und endlich fest wird. Löst man dieses Product in warmem Weingeist von gewöhnlicher Stärke, so erhält man nach dem Erkalten der Lösung schöne zusammengewachsene Schuppen von grosser Durchsichtigkeit und starkem Glanz.

Dieselbe Verbindung erhält man auch, indem man in eine weingeistige Lösung von Rautenöl zuerst Ammoniak und dann schweflige Säure einleitet; unmittelbar oder innerhalb einiger Stunden, je nach der Concentration der Lösung scheiden sich durchsichtige Krystallblättchen aus.

Die Verbindung fühlt sich fettig an, riecht noch etwas nach Rautenöl und ist löslicher in Wasser als die entsprechende Oenanthyl-Verbindung. Sie löst sich in kaltem Wasser, zersetzt sich aber ohne die Gegenwart eines schwefligsauren Salzes.

Die Alkalien zersetzen sie. Salpetersäure greift sie an und bildet Schwefelsäure und die Oxydationsproducte des Rautenöles.

Brom wirkt auf die wässrige Lösung ein und bildet ein gebromtes Oel, das schwerer ist als Wasser und Schwefelsäure.

Schwefligsaures Rutyl-Kali. Schüttelt man Rautenöl mit zweifach schwefligsaurem Kali zusammen, so findet im ersten Augenblick keine Einwirkung statt. Letztere tritt aber nach mehrstündiger Einwirkung ein. Es bildet sich eine krystallinische Masse, die sich ziemlich leicht in siedendem Alkohol löst; bei dem Abkühlen der Lösung scheiden sich Schuppen aus, welche denen der Ammoniak-Verbindung gleichen.

Schwefligsaures Rutyl-Natron. Rautenöl wird in Berührung mit zweifach schwefligsaurem Natron zu einer butterartigen Masse, welche mit der Zeit krystallinisch wird. Das auf einem

Trichter getrocknete Product zeigt sich als aus glänzenden Krystallschuppen bestehend, die sich fettig anfühlen, nach Rautenöl schmecken und nach Obst riechen. Mit siedendem Weingeist geben sie eine Lösung, welche bei dem Erkalten zu einer gallertartigen Masse wird, die sich innerhalb 24 Stunden in zarte Krystallblättchen verwandelt. Diese Blättchen sind concentrisch gruppirt. Die verdünnte Lösung der Verbindung krystallisirt, ohne erst den gallertartigen Zustand zu zeigen.

Rutinsäure.

Syn.: Caprinsäure.

Zusammensetzung: $C_{20}H_{20}O_4 = C_{20}H_{19}O_3, HO$.

§ 1207. Die Rutinsäure (Caprinsäure)[1]) bildet sich bei der Oxydation des Rutylhydrürs (Rautenöles) mit Salpetersäure; man erhält sie ferner mit anderen homologen fetten Säuren gemengt, wenn man Fettsubstanzen mit Salpetersäure behandelt. Man kann sie aus der Kuh- und Ziegenbutter gewinnen, indem man die Barytsalze, welche man durch das Gemenge der flüchtigen fetten Säuren der Fettsubstanz erhält, durch Umkrystallisiren trennt (vergl. § 1125 und § 1160).

Die Caprinsäure findet sich ferner im Leberthran (Wagner), Cocosnussöl (Arthur Görgey), in dem Fuselöl der schottischen Brennereien (Rowney), sowie im Fuselöl von Weingeist aus Rübenmelasse (Febling).

Man stellt die Rutinsäure aus dem Fuselöl schottischer Brauereien dar, indem man das Fuselöl abdestillirt, den Rückstand in der Retorte mit Kali verseift und den Seifenleim mit Weinsäure versetzt; die noch braun gefärbte unreine Säure wird mit Ammoniak übersättigt und mit Chlorbaryum gefällt, der Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen, durch Kochen mit viel Wasser gelöst, die Lösung siedend heiss filtrirt, worauf das Salz krystallisirt, das man durch Umkrystallisiren reinigt und durch Kochen mit kohlensaurem Natron in caprinsaures Natron verwandelt, aus welchem Salze die Säure durch Schwefelsäure abgeschieden wird. Um sie zu reinigen, löst

1) Chevreul (1814), siehe Buttersäure § 1035; Lerch, Ann. der Chem. und Pharm. XLIX. p. 223; Rowney, ibid. LXXIX. p. 236; die Caprinsäure von Chevreul ist ein Gemenge von Rutinsäure und Caprylsäure.

man sie in Alkohol und setzt Wasser zu der alkoholischen Lösung; dadurch trübt sich die Flüssigkeit und setzt beim ruhigen Stehen krystallisirte Rutinsäure ab. Die Mutterlaugen von der Krystallisation des rutinsauren Baryts enthalten in kleiner Menge das Salz einer anderen, mit der Rutinsäure wahrscheinlich homologen Säure.

Aus dem Fuselöl der Rübenmelasse erhält man nach Fehling die Caprinsäure, indem man das rohe Oel zuerst mit kohlensaurem Natron wäscht, um einige freie Fettsäure zu entfernen, den Rückstand mit Kali verseift und die entstandene Seife durch Weinsäure zersetzt; die ausgeschiedene Säure wird nach obiger Weise leicht gereinigt.

Die Caprinsäure ist eine weisse, krystallinische Masse, leichter als Wasser, von unangenehmem Bockgeruch; sie beginnt bei 27° zu schmelzen, bis die Säure vollständig geschmolzen ist, steigt die Temperatur aber auf + 46°; die geschmolzene Säure wird bei 27° wieder fest (Rowney), sie schmilzt bei + 30° zu einem farblosen Oele (Görgey).

Sie löst sich nicht in kaltem Wasser, in geringer Menge in siedendem; sie scheidet sich jedoch beim Erkalten wieder daraus ab. In Alkohol und Aether ist sie in jedem Verhältniss löslich. Beim Sieden mit Wasser verflüchtigt sie sich nur in geringer Menge mit den Wasserdämpfen.

Sie löst sich in der Wärme in concentrirter Salpetersäure, ohne sich zu verändern.

Metallderivate der Rutinsäure. Rutinsaure Salze.

§ 1208. Die Rutinsäure oder Caprinsäure ist eine einbasische Säure; die neutralen rutinsauren Salze enthalten

$$C_{20}H_{19}MO_4 = C_{20}H_{19}O_3, MO.$$

Das *Ammoniaksalz* lässt sich nur schwierig neutral erhalten.

Das *Natronsalz*, $C_{20}H_{19}NaO_4$ ist leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol; es krystallisirt nicht aus seinen Lösungen.

Wenn man die wässrige Lösung zur Trockne verdunstet, so erhält man eine hornartige, auf der Oberfläche zum Theil krystallinische Masse.

Das *Barytsalz*, $C_{20}H_{19}BaO_4$ wird erhalten, indem man zu einer ammoniakalischen Lösung von Rutinsäure Chlorbaryum setzt. Es löst sich in der Siedehitze in Wasser und Alkohol; aus diesen

Lösungen setzt sich beim Erkalten das Salz in Nadeln oder prismatischen Krystallen ab; die aus der alkoholischen Lösung sich ausscheidenden Krystalle sind zuweilen ziemlich gross. Nachdem das Salz einmal getrocknet worden ist, löst es sich in Wasser nicht mehr auf; es schwimmt auf dessen Oberfläche und wird durch das Wasser nicht benetzt. Wenn man es mit Alkohol befeuchtet, so wird es wieder löslich in Wasser. Es enthält kein Krystallwasser.

Das *Kalksalz* krystallisirt und verhält sich wie das Barytsalz; es ist aber leichter löslich in Wasser und Alkohol.

Das *Magnesiasalz*, $C_{20}H_{19}MgO_4$ (bei 100°) ähnelt dem Kalksalz.

Das *Kupfersalz* ist unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich aber in Ammoniak.

Das *Bleisalz* ist unlöslich in Wasser und sehr wenig löslich in siedendem Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung setzt es sich beim Erkalten in kleinen rundlichen Körnern ab.

Das *Silbersalz*, $C_{20}H_{19}AgO_4$ ist ein weisses, in kaltem Wasser unlösliches, in siedendem Wasser etwas lösliches Salz, das sich aus der Lösung beim Erkalten in kleinen Nadeln abscheidet (Rowney; die Lösung wird beim Erkalten milchig und setzt einen käsigen Niederschlag ab, Görgey). Siedender Alkohol löst es noch leichter; die Lösung ist dunkel gefärbt. Ammoniak löst rutinsaures Silberoxyd leicht auf; aus der Lösung setzt sich beim freiwilligen Verdunsten ein krystallinisches Salz ab. Am Lichte schwärzt sich das feuchte Silbersalz, das trockne wird am Lichte nicht verändert.

Methyl-, Aethyl- ... Derivate der Rutinsäure; Rutinsäureäther.

§ 1209. Das rutinsaure Aethyloxyd oder der Caprinsäureäther[1], $C_{24}H_{24}O_4 = C_{20}H_{19}(C_4H_5)O_4$ bildet sich, wenn trocknes Salzsäuregas durch eine Lösung von Rutinsäure in absolutem Alkohol geleitet wird; auf Zusatz von Wasser scheidet sich der Aether als ölige Flüssigkeit von 08,62 spec. Gew. aus. Er ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich aber in Alkohol und Aether. Durch Ammoniak wird er in Rutamid (Capramid) verwandelt.

1) Rowney (1851), a. a. O.

Rutamid.

Syn.: Capramid.

Zusammensetzung: $C_{20}H_{21}, NO_2 = NH_2(C_{20}H_{19}O_2)$.

§ 1210. Zur Darstellung des Rutamids[1]) löst man rutinsaures Aethyloxyd in Alkohol und bringt die Lösung in einem verschlossenen Gefässe mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit zusammen. Nach und nach trübt sich das Gemisch und setzt Krystalle von Rutamid ab. Man entfernt diese Krystalle und verdampft die Mutterlauge zur Trockne; der Rückstand wird in Alkohol gelöst und aus der Lösung durch Wasser neue Quantitäten von Rutamid gefällt. Man krystallisirt diesen Körper aus verdünntem Alkohol um.

Das Rutamid krystallisirt in farblosen, silberglänzenden Schuppen, die unter 100° schmelzen, sich nicht in Wasser und Ammoniak, leicht aber in Alkohol auflösen.

---

1) Rowney (1851), a. a. O.

Eilfte Reihe.

§ 1211. Zwischen der Rutinsäurereihe und der Laurinsäurereihe ist eine Reihe von Verbindungen einzuschalten, die noch nicht isolirt worden sind, deren Existenz aber keinen Augenblick bezweifelt werden darf. Diese Verbindungen würden als Stamm die Säure $C_{22} H_{22} O_4$ haben [1]).

Zu derselben Reihe scheint auch der ölige Kohlenwasserstoff $C_{20} H_{20}$ zu gehören, welcher von Cahours [2]) bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Kartoffelfuselöl erhalten worden ist. Dieser Kohlenwasserstoff ist farblos, wasserhell, leichter als Wasser und siedet gegen 160°. Seine Dampfdichte beträgt 5,061. Er scheint mit den Aethylen, Tritylen, Tetrylen, Amylen etc. homolog zu sein.

---

1) St. Evre giebt der Cocinsäure (§ 1221) die Formel $C_{22} H_{22} O_4$.

2) Cahours, Ann. de Chim. et de Phys. LXX. p. 93.

Laurinsäurereihe.

§ 1212. Diejenigen Verbindungen, welche die Laurinsäure als Stamm haben, sind nur unvollkommen bekannt.

Die Laurinsäuregruppe.

§ 1213. In Folge der Analogie mit ihren Homologen, der Essigsäure, Propionsäure etc. kann man die Laurinsäure als das Radikal $C_{24} H_{23} O_2$ (*Lauryl*) enthaltend betrachten.

Laurylhydrür.

Syn.: Aldehyd der Laurostearinsäure.

Zusammensetzung: $C_{24} H_{24} O_2 = C_{24} H_{23} O_2, H$.

§ 1214. Diese Substanz ist noch nicht isolirt worden.

Methyl-, Aethyl- .... Derivate des Laurylhydrürs.

§ 1215. Lauron [1]) oder Laurostearon, $C_{46} H_{46} O_2 = C_{22} H_{23}, C_{24} H_{23} O_2$ (?). Bei der trocknen Destillation des laurinsauren Kalkes erhielt Overbeck eine eigenthümliche Substanz von obiger Zusammensetzung. Diese Substanz krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen, welche bei 66° schmelzen. Die geschmolzene Substanz erstarrt beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse, die beim Reiben stark elektrisch wird.

---

1) Overbeck (1852), Poggend. Ann. LXXXVI. p. 591; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIV. p. 289; Journ. für prakt. Chem. LVII. p. 366; Pharm. Centralbl. 1852 p. 705; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 502.

Sie gab bei der Analyse:

	Overbeck.		*Theorie.*
Kohlenstoff	81,42	81,04	81,65
Wasserstoff	13,82	14,10	13,61
Sauerstoff	4,76	4,86	4,74.

Laurinsäure.

Syn.: Laurostearinsäure oder Pichurimtalgsäure.

Zusammensetzung: $C_{24} H_{24} O_4 = C_{24} H_{23} O_3, HO$.

§ 1216. Um diesen Körper[1]) darzustellen, verseift man Laurostearin mit Kali, zersetzt die Seife mit Kochsalz, löst sie dann in Wasser und zersetzt sie in der Wärme mit Weinsäure. Die Laurinsäure scheidet sich dann auf der Oberfläche ab und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen, durchscheinenden Masse. Sie ist leicht löslich in starkem Alkohol, löslicher noch in Aether, scheidet sich aber aus ihren Lösungsmitteln nicht krystallinisch aus (Marsson; nach Sthamer krystallisirt sie aus schwachem siedendem Alkohol in seideglänzenden, warzenförmig gruppirten Nadeln). Nach Görgey erhält man sie auch in Warzen von der Grösse einer Nuss, wenn man die Lösung der Säure in gewöhnlichem Alkohol, nachdem sie durch freiwilliges Verdunsten zu effloresciren beginnt, bis auf 0° abkühlt. Das spec. Gewicht der festen Säure = 0,883 bei 20°. Ihr Schmelzpunkt ist niedriger als der des Laurostearins, d. h. zwischen 42 und 43°; beim Erkalten erstarrt sie zu einer fast durchsichtigen und zerreiblichen krystallinischen Masse. Die alkoholische Lösung reagirt stark sauer.

Die Laurinsäure gab bei der Analyse[2]):

	Marsson.		*Sthamer.*		*Görgey.*		*Theorie.*
	a.	a.	b.	b.	c.	c.	
Kohlenstoff	71,56	71,34	71,51	71,45	71,40	72,34	72,00
Wasserstoff	12,05	12,09	12,00	11,85	11,92	11,98	12,00
Sauerstoff	16,39	16,57	16,49	16,70	16,68	15,68	16,00
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

§ 1217. Laurostearin oder laurinsaures Glycerin. Die

---

1) Marsson (1842), Ann. der Chem. und Pharm. XLI. p. 333; Sthamer, ibid. LIII. p. 390; Görgey, ibid. LXVI. p. 290.

2) Die Analysen wurden ausgeführt mit Laurinsäure a aus Lorbeeren, b aus Pichurimbohnen, c aus Cocosnussöl.

Lorbeeren enthalten ein flüchtiges Oel, Harz, Gummi, ein flüssiges Fett, eine krystallisirbare und flüchtige Substanz (*Laurin*) und Laurostearin. Marsson erhielt letztere Substanz durch wiederholtes Ausziehen der gepulverten Beeren mit siedendem Alkohol, Filtriren der siedenden Flüssigkeit und Waschen der beim Erkalten abgeschiedenen Substanz mit kaltem Alkohol. Man reinigt diese durch Schmelzen im Wasserbade, heisses Filtriren, um einen nicht krystallisirbaren, harzähnlichen Körper abzuscheiden, der sich zugleich absetzt, und endlich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol.

Nach Sthamer ist das Laurostearin auch in den Pichurimbohnen enthalten; man gewinnt es, indem man die Bohnen kalt mit Alkohol extrahirt und den Auszug dergestalt concentrirt, dass die festen Fettsubstanzen sich daraus absetzen. Diese Substanzen sind stark gefärbt; man kocht sie wiederholt mit Wasser aus, welches den grössten Theil der färbenden Substanzen aufnimmt; das ätherische Oel (das Pichurimiöl [1]) geht mit den Wasserdämpfen über, aus dem Oel scheidet sich beim Abkühlen etwas Laurostearinsäure ab (A. Müller). Man vollendet die Reinigung des Laurostearins durch Auspressen desselben zwischen erwärmten Platten und Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol.

Nach Görgey giebt das Cocosnussöl bei der Verseifung Laurinsäure und enthält demnach auch Laurostearin [2]).

Das Laurostearin erscheint in reiner Gestalt als ein weisser, glänzender, leichter, aus sehr kleinen, oft sternförmig gruppirten, seideglänzenden Nadeln bestehender Körper. In der Kälte ist er sehr wenig löslich in Alkohol, leicht löslich aber in siedendem, absolutem. Er setzt sich daraus beim Erkalten fast vollständig in Krystallen ab. Er ist auch löslich in Aether und scheidet sich daraus beim freiwilligen Verdunsten in Krystallen aus. Er schmilzt bei 44—45° und erstarrt beim Erkalten zu einer stearinähnlichen Masse, die zerreiblich und zerbrechlich ist und nichts Krystallinisches zeigt (Marsson; nach Sthamer schmilzt er bei 45—46° und erstarrt bei 23° zu einer Masse von strahligem Gefüge).

Die Analyse des Laurostearins gab:

---

1) Alex. Müller (1853), Journ. für prakt. Chem. LVIII. p. 463; Liebig und Kopp's Jahresber. 1853 p. 514.

2) Siehe § 1221, *Cocinsäure*.

	Marsson.		Sthamer.		$C_{54}H_{50}O_8$.
Kohlenstoff	73,19	73,45	73,53	73,29	73,97
Wasserstoff	11,68	11,55	11,53	11,45	11,41
Sauerstoff	15,13	15,00	14,94	15,26	14,62
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Diese Resultate geben die Formel $C_{54}H_{50}O_8$, welche mit den Reactionen des Laurostearins vollkommen übereinstimmt.

Durch Kalilauge wird das Laurostearin leicht verseift; es bildet sich dadurch ein klarer Leim, welcher laurinsaures Kali und Glycerin enthält; die mittelst Kochsalz ausgeschiedene Seife ist hart und giebt mit Mineralsäuren Laurinsäure. Man hat:

$$\underbrace{C_{54}H_{50}O_8}_{\text{Laurostearin.}} + 6\,HO = 2\,\underbrace{C_{24}H_{24}O_4}_{\text{Laurinsäure.}} + \underbrace{C_6H_8O_6}_{\text{Glycerin.}}.$$

Metallderivate der Laurinsäure. Laurinsaure Salze.

§ 1218. Die Laurinsäure ist einbasisch; die neutralen laurinsauren Salze enthalten:

$$C_{24}H_{23}MO_4 = C_{24}H_{23}O_3,\ MO.$$

Das *Natronsalz*, $C_{24}H_{23}NaO_4$, durch Zusetzen von kohlensaurem Natron mit Laurinsäure erhalten, erscheint als undurchsichtige Gallerte, welche zu einem weissen Pulver austrocknet, das nicht krystallinisch erhalten werden kann.

Das *Barytsalz*, $C_{24}H_{23}BaO_4$ setzt sich aus siedendem Wasser in sehr voluminösen Flocken ab; seine Lösung in siedendem Alkohol erstarrt beim Erkalten zu einer aus feinen Blättchen bestehenden Masse. 1 Th. des Salzes löst sich in 10864 Th. Wasser von 17,5°, in 1982 Th. siedendem Wasser, in 1468 Th. gewöhnlichem Alkohol von 15,5° und in 24 Th. siedendem Alkohol. Das Salz gab bei der Analyse:

	Görgey.			Theorie.
Baryt	28,55	28,33	28,48	28,45.

Das *Kalksalz* ist ein weisser Niederschlag, den man durch Mischen von laurinsaurem Natron mit Chlorcalcium erhält.

Das *Silbersalz*, $C_{24}H_{23}AgO_4$ ist ein weisses, sehr voluminöses, in Ammoniak leicht lösliches Pulver. Man erhält es durch Zersetzen des Natronsalzes mit einer neutralen Lösung von salpeter-

saurem Silberoxyd. Wenn es gut ausgewaschen ist, schwärzt es sich im Sonnenlichte nicht. Es enthält:

	Marsson.	*Sthamer.*		*Theorie.*
Kohlenstoff	46,57	46,65	46,48	46,90
Wasserstoff	7,58	7,62	7,34	7,49
Silberoxyd	37,25	37,75	37,85	37,78

Methyl-, Aethyl- .... Derivate der Laurinsäure.
Laurinsäureäther.

§ 1218a. Laurinsaures Aethyloxyd [1]), $C_{28}H_{28}O_4 = C_{24}H_{23}(C_4H_5)O_4$. Man erhält diesen Aether, indem man einen Strom salzsaures Gas in eine weingeistige Lösung von Laurinsäure leitet; der Aether scheidet sich zum Theil schon während des Hindurchleitens und noch vollständiger auf Zusatz von Wasser aus. Man wäscht ihn mit kohlensaurem Natron und Wasser und trocknet ihn über Chlorcalcium.

Dieser Aether ist ein dickes Oel von schwachem Obstgeruch, süsslichem und fadem Geschmack und 0,86 spec. Gewicht bei 20°. Bei — 10° erstarrt er zu einer weissen, festen Masse. Er beginnt bei 264° zu sieden und destillirt farblos über; während des Siedens steigt der Siedepunkt nach und nach und die Masse bräunt sich etwas. Die Dampfdichte beträgt 8,4; die Theorie verlangt 7,9.

Er gab bei der Analyse:

	Görgey.	*Theorie.*
Kohlenstoff	73,41	73,68
Wasserstoff	12,42	12,28
Sauerstoff	14,70	14,04
	100,00	100,00.

---

1) Görgey (1848), Ann. der Chem. und Pharm. LXVI. p. 306.

Dreizehnte Reihe.

§ 1219. Die dieser Reihe angehörenden Verbindungen sind noch sehr unvollkommen untersucht.

Die Cocinsäuregruppe.

§ 1220. Der Analogie halber kann man annehmen, dass die Cocinsäureverbindungen das mit dem Formyl, Acetyl, Butyryl etc. homologe Radikal $C_{26}H_{25}O_2$ (*Cocinyl*) enthalten.

Cocinsäure.

Synon.: Cocosstearinsäure.

Zusammensetzung: $C_{26}H_{26}O_4 = C_{26}H_{25}O_3, HO$ (?).

§ 1221. Mehrere Chemiker nehmen an, dass das dreizehnte Glied in der Reihe der homologen Säuren, die wir als Stämme für unsere Reihen gewählt haben, aus dem Cocosnussöl dargestellt werden könne [1], in welchem es mit Glycerin verbunden enthalten sei: die Zusammensetzung der festen Säure dieser Fettkörper ist aber noch nicht festgestellt. Bromeis giebt nämlich dieser Säure die Formel $C_{27}H_{27}O_4$ (für uns unzulässig), Saint-Evre dagegen die Formel $C_{22}H_{22}O_4$; Pelouze und Boudet betrachten sie als Elaïdinsäure, während Görgey die Formel $C_{24}H_{24}O_4$ annimmt und glaubt, dass

---

1) Brandes, Archiv der Pharm. LXV. p. 115; Pelouze und Boudet, Ann. de Chim. et de Phys. LIX. p. 48; Bromeis, Ann. der Chem. und Pharm. XXV. p. 277; St. Evre, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XX. p. 91; Ann. der Chem. und Pharm. LXIV. p. 341; A. Görgey, Ann. d. Chemie und Pharm. LXVI. 290; Heintz, Poggend. Ann. LXXXVII. p. 21 und 267.

diese Säure nichts als Laurinsäure sei. Neuerdings hat Bromeis aus dem Walrath eine fette Säure $C_{26} H_{26} O_4$ dargestellt, welche er für identisch mit der von Bromeis analysirten Säure hält. Angesichts dieser Widersprüche ist es unmöglich, sich über diese Frage ein Urtheil zu bilden [1]).

Um diese Säure darzustellen, wird das Cocosnussöl verseift und die Seife mit Salzsäure zersetzt. Das sich abscheidende Product ist ein Gemenge von Cocinsäure und Oelsäure; man presst es zuerst aus und krystallisirt wiederholt aus Alkohol um, bis die Säure ihren scharfen Geruch verloren hat und der Schmelzpunkt constant geworden ist.

Die so gereinigte Cocinsaure krystallisirt beim Erkalten der Lösung in schwachem Alkohol in Nadeln, während sie sich beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in wasserfreiem Alkohol in Körnern abscheidet. Sie ist farb-, geschmack- und geruchlos und schmilzt bei 35° (Bromeis; zwischen 25 und 27°, Brandes; bei 34,7°, St. Evre; zwischen 42 und 43°, Görgey); die geschmolzene Säure erstarrt beim Erkalten zu einer amorphen Masse. Sie destillirt wenigstens grossen Theils unverändert über. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich aber in Alkohol und Aether.

Sie gab bei der Analyse:

	Bromeis.			*St. Evre* [2]).		*Theorie.*
Kohlenstoff	72,39	73,34	72,09	70,97	70,88	72,89
Wasserstoff	12,37	12,25	12,04	11,88	11,88	12,14
Sauerstoff	15,24	14,41	15,87	17,15	17,24	14,97.

§ 1221 a. Der Name *Cocinon* [3]) wurde einer Substanz gegeben, die bei der trocknen Destillation des cocinsauren Kalkes sich bildet; nach St. Evre ist diese Substanz flüssig, nach Delffs ist sie fest und krystallisirt aus absolutem siedendem Alkohol in farblosen, geruch- und geschmacklosen Blättchen, die bei 58° schmelzen, sich sehr

1) Nach einer Reihe nicht veröffentlichter älterer Versuche Fehling's ist die Cocinsäure wahrscheinlich $C_{28} H_{28} O_4$ (Supplem. zum Handwörterbuch der Chemie p. 912).

2) Nach Heintz (Journ. für prakt. Chem. LXIII. p. 167) ist die Cocinsäure von St. Evre wahrscheinlich ein Gemisch von Laurinsäure und Caprinsäure.

3) Delffs (1852), Poggend. Annal. LXXXVI. p. 587; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIV. p. 289; Journ. für prakt. Chem. LVII. p. 365; Pharm. Centralbl. 1852 p. 705; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 501.

leicht in Aether lösen und einen höheren Siedepunkt als das Quecksilber besitzen.

Die Analyse des Cocinons gab:

	St. Evre.		Delffs.
Kohlenstoff	79,73	81,29	,,
Wasserstoff	12,90	13,86	13,76
Sauerstoff	7,37	4,85	,,

Delffs giebt dem Cocinon die kaum annehmbare Formel $C_{42}H_{42}O_2$.

§ 1221 b. Cocinin [1]), Cocostearin oder cocinsaures Glycerin. Man erhält es, indem man Cocosnüsse in dünne Scheiben schneidet oder sie in einen Brei verwandelt und die Masse zwischen erwärmten Platten auspresst. Das ausgepresste Oel wird beim Erkalten fest. Man behandelt es mit siedendem Alkohol, aus welchem sich das Cocinin beim Erkalten abscheidet; man krystallisirt es darauf zuerst aus siedendem Alkohol, sodann aus siedendem Aether um.

Es erscheint als glänzende, blättrige, schneeweisse Masse von 0,925 spec. Gewicht. Geschmolzen, erstarrt es bei 22°; bei 18 bis 20° ist es aber noch weich. In gewöhnlichem Alkohol ist es nicht sehr löslich. 100 Th. absoluten Alkohols lösen 2,4 Th. bei 20° auf, und 8 Th. bei 44°. In Alkohol von 0,75 löst es sich nur wenig, in der Siedehitze ist es in grösserer Menge löslich; beim Erkalten scheidet es sich in strahlenförmig gruppirten Nadeln aus. Es ist leicht löslich in wasserfreiem Aether, aber löst sich nur in 80 Th. gewöhnlichen Aethers von 18°.

Bei der trocknen Destillation bilden sich zuerst flüchtige, acroleïnhaltige Oele, sodann Cocinsäure und endlich ein braunes, brenzliches Oel und eine feste, fette Substanz, aus welcher Kali eine eigenthümliche fette Säure auszieht, und eine neutrale, dem Paraffin ähnliche unlösliche Substanz hinterlässt.

Metallderivate der Cocinsäure. Cocinsaure Salze.

§ 1221 c. Die Salze der Cocinsäure ähneln den Salzen der anderen fetten Säuren; nach der von uns für die Cocinsäure angenommenen Formel, werden die cocinsauren Salze durch die Formel

$$C_{26}H_{25}MO_4 = C_{26}H_{25}O_3, MO$$

1) Brandes, a. a. O.

ausgedrückt. Die Salze der Alkalien sind in Wasser löslich; sie werden beim Abdampfen gallertartig und beim Austrocknen amorph. Die übrigen Salze sind unlöslich. Die Salze der Alkalien werden auf Zusatz von Wasser und einigen Tropfen Essigsäure zersetzt, dadurch bilden sich in Wasser unlösliche saure Salze, die sich aber in Alkohol lösen, aus welchem sie krystallisirt erhalten werden können.

Das *Natronsalz*, $C_{26}H_{25}NaO_4$ wird durch Verseifen der Cocinsäure mit kohlensaurem Natron, Auspressen der Seife, Auflösen derselben in absolutem Alkohol und Abdampfen der Lösung erhalten.

Das *Kalksalz*, $C_{26}H_{25}CaO_4$ ist ein weisser Niederschlag, den man durch Mischen des Natronsalzes mittelst Chlorcalcium erhält.

Das *Barytsalz*, $C_{26}H_{25}BaO_4$ krystallisirt aus siedendem Alkohol. Es enthält:

	Heintz.	*Theorie.*
Baryt	26,94	27,15.

Das *Silbersalz*, $C_{26}H_{25}AgO_4$ fällt durch doppelte Zersetzung von alkoholischen Lösungen in weissen, bei 55° schmelzenden, in Aether löslichen, in Alkohol wenig löslichen Flecken nieder. Es enthält:

	Bromeis.		*St. Evre.*		*Theorie.*
Kohlenstoff	49,11	48,67	44,85	,,	48,60
Wasserstoff	8,26	8,08	7,29	,,	7,78
Silber	33,41	32,06	36,59	36,77	33,64.

Methyl-, Aethyl ... Derivate der Cocinsäure.
Cocinsaure Aether.

§ 1221 d. Cocinsaures Aethyloxyd, $C_{30}H_{30}O_4 = C_{26}H_{25}(C_4H_5)O_4$ (?). Man erhält diesen Aether, indem man salzsaures Gas durch eine weingeistige warme Lösung von Cocinsäure leitet. Der Aether scheidet sich schon während des Hindurchleitens des Gases aus. Man wäscht ihn mit verdünntem Ammoniak oder mit kohlensaurem Natron und trocknet ihn über Chlorcalcium.

Er erscheint als gelblich gefärbte Flüssigkeit von durchdringendem Reinetteäpfelgeruch und fadem, süsslichem Geschmacke.

Er gab bei der Analyse:

	Bromeis.	St. Evre.		Theorie.
Kohlenstoff	73,85	73,15	72,83	74,38
Wasserstoff	12,84	12,22	12,18	12,39
Sauerstoff	13,31	14,63	14,99	13,23
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Myristinsäurereihe.

§ 1222. Die Verbindungen, deren Stamm die Myristinsäure ist, sind nur sehr wenig bekannt.

Myristinsäuregruppe.

§ 1223. Die Verbindungen dieser Gruppe sind homolog mit den Verbindungen der Ameisensäuregruppe, Essigsäuregruppe, Propionsäuregruppe, Buttersäuregruppe etc.; man kann in ihnen das Radikal $C_{28} H_{27} O_2$ (*Myristyl*) annehmen.

Myristylhydrür.

Syn.: Aldehyd der Myristinsäure.

Zusammensetzung: $C_{28} H_{28} O_2 = C_{28} H_{27} O_2, H$.

§ 1224. Diese Verbindung ist noch nicht isolirt worden.

Methyl-, Aethyl- ... Derivate des Myristylhydrürs.

§ 1225. Myriston[1]), $C_{54} H_{54} O_4 = C_{26} H_{27}, C_{28} H_{27} O_2$ (?). Wenn man myristinsauren Kalk in kleinen Portionen und bei allmälig gesteigerter Temperatur destillirt, so geht das Myriston als Oel über, das in der Vorlage erstarrt. Man krystallisirt es wiederholt aus absolutem Alkohol um, und entfärbt dabei, wenn nöthig, die Lösung durch Thierkohle.

Das Myriston bildet perlmutterglänzende, farb-, geruch- und

---

1) Overbeck (1852), Poggend. Ann. LXXXVI. p. 591; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIV. p. 289; Journ. für prakt. Chem. LVII. p. 366; Pharm. Centralbl. 1852 p. 705; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1852 p. 502.

geschmacklose Blättchen, die beim Reiben elektrisch werden. Es schmilzt bei 75° und erstarrt beim Erkalten zu einer strahligen Masse.

Die Analyse des Myristons gab:

	Overbeck[1]).		Theorie.
Kohlenstoff	81,81	81,81	82,23
Wasserstoff	14,07	13,95	13,70
Sauerstoff	4,12	4,24	4,07
	100,00	100,00	100,00.

Wasserfreie Myristonsäure.

Zusammensetzung: $C_{56} H_{54} O_6 = C_{28} H_{27} O_3, C_{28} H_{27} O_3$.

§ 1225a. Man erhält diese Verbindung[2]) vermittelst myristinsauren Kalis und Phosphoroxychlorürs nach dem zur Darstellung der wasserfreien Säuren angewendeten Verfahren.

Sie erscheint als eine Fettsubstanz von kaum krystallinischer Textur. Sie schmilzt einige Grade unter dem Schmelzpunkt des Myristinsäurehydrates. Beim gelinden Erwärmen giebt sie unangenehm riechende Dämpfe aus.

Siedende Kalilösung verseift sie nur schwierig.

Wasserfreie Benzo-Myristinsäure; siehe wasserfreie Myristo-Benzoësäure, § 1514.

Myristinsäure.

Synon.: Myristearinsäure, Sericinsäure.

Zusammensetzung: $C_{28} H_{28} O_4 = C_{28} H_{27} O_3, HO$.

§ 1226. Diese Säure[3]) bildet sich als Salz bei der Verseifung des Myristins, der festen Fettsubstanz der Muskatbutter.

Kocht man eine concentrirte Kalilösung mit Myristin, so verseift sich dasselbe, ohne eine dicke oder zähe Masse zu bilden. Löst

---

1) Overbeck giebt dem Myriston die Formel $C_{50} H_{50} O_2$ (Theorie 81,96 Kohlenstoff, 13,65 Wasserstoff). Rowney (Chem. Soc. Quart. Journ. VI. p. 102) glaubt, dass das Myriston mit dem Stearon § 1286 identisch sei.

2) Chiozza und Malerba (1854), Ann. der Chem. und Pharm. XCI. p. 104; Journ. für prakt. Chem. LXIV.

3) Playfair (1841), Ann. der Chem. und Pharm. XXXVII. p. 152.

man die Seife in Wasser und setzt man zu der Lösung Salzsäure, so scheidet sich die Myristinsäure als farbloses Oel ab, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Man behandelt es wiederholt mit siedendem destillirten Wasser, um alle anhängende Salzsäure zu entfernen.

Nach Heintz findet sich auch die Myristinsäure unter den Producten der Verseifung des Walrathes [1]).

Die Myristinsäure ist schneeweiss, krystallinisch, in siedendem Alkohol leicht löslich und daraus beim Erkalten zum Theil abscheidbar. Die Lösung röthet Lakmus. Die Säure ist gleichfalls leicht löslich in siedendem Aether, wenig löslich aber in kaltem. In Wasser ist sie vollkommen unlöslich. Die weingeistige Lösung giebt beim Verdunsten seideglänzende Krystalle. Sie schmilzt bei 49°.

Bei der Analyse gab sie:

	Playfair.			*Theorie.*
Kohlenstoff	73,11	73,10	72,86	73,68
Wasserstoff	12,31	12,29	12,24	12,27
Sauerstoff	14,58	14,61	14,90	14,05
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Bei der Destillation zersetzt sich die Myristinsäure zum Theil, ein anderer Theil geht unverändert über; die Producte enthalten keine Fettsäure.

Durch Salpetersäure wird sie in der Wärme angegriffen.

§ 1227. Myristin [2]), Myristearin, Sericin, myristinsaures Glycerin. Wenn man Muskatnüsse siedenden Wasserdämpfen aussetzt und sodann zwischen erwärmten Eisenplatten auspresst, so erhält man die Muskatbutter, die aus zwei oder drei Glyceriden besteht, von denen das eine öl- oder salbenartige noch nicht untersucht worden ist; das andere, krystallisirbare bildet das Myristin. Um letzteres abzuscheiden, digerirt man die Muskatbutter mit gewöhnlichem Alkohol und löst das sich auf der Oberfläche abscheidende Myristin in siedendem Aether; man presst die Krystalle zwischen Fliesspapier, krystallisirt sie um und presst sie wiederholt aus, bis ihr Schmelzpunkt constant bei 31° ist.

---

1) Heintz, Poggend. Ann. LXXXVII. p. 21, 267.

2) Playfair, a. a. O.; Pelouze und Boudet, Ann. der Chem. und Pharm. XXIX. p. 41.

Das Myristin ist krystallinisch und seideglänzend; es löst sich in allen Verhältnissen in siedendem Aether, es ist weniger leicht löslich in siedendem Alkohol und vollkommen unlöslich in Wasser. Bei der trocknen Destillation giebt es Acroleïn und eine fette Säure.

Playfair fand in dem Myristin:

Kohlenstoff	74,51	74,15	74,51
Wasserstoff	12,22	12,36	12,22
Sauerstoff	13,27	13,49	13,27
	100,00	100,00	100,00.

Playfair deducirt aus vorstehenden Zahlen die Formel $C_{118} H_{112} O_{15}$ = 4 At. Myristinsäure $C_{28} H_{28} O_4$ + 1 At. Glycerin $C_6 H_8 O_6$ — 7 At. Wasser HO. Diese Verhältnisse sind nicht einfach genug, um wahrscheinlich zu sein.

Wenn man Myristin im Wasserbade mit einer Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd digerirt, so bildet sich unlösliches myristinsaures Bleioxyd, während Glycerin in Lösung bleibt.

Metallderivate der Myristinsäure. Myristinsaure Salze.

§ 1228. Die Myristinsäure ist eine einbasische Säure. Die neutralen myristinsauren Salze enthalten:

$$C_{28} H_{27} M O_4 = C_{28} H_{27} O_3, M O.$$

Das *Kalisalz*, $C_{28} H_{27} K O_4$ wird durch Erhitzen von Myristinsäure mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali erhalten. Man verdampft die Masse zur Trockne und zieht das myristinsaure Kali vermittelst Alkohol aus. Es bildet eine weisse, krystallinische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, in Aether unlösliche Seife.

Das *Barytsalz*, $C_{28} H_{27} Ba O_4$ wird durch doppelte Zersetzung dargestellt; es ist weiss und sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. Es enthält

	Playfair.		*Theorie.*
Baryt	25,89	25,97	25,76

Das *Kalksalz* ist ein weisser Niederschlag, den man durch doppelte Zersetzung erhält.

Das *Kupfersalz* ist ein blassgrüner, in Wasser unlöslicher Niederschlag, der Wasser enthält.

Das *Bleisalz*, das man durch Sieden von Myristin mit basisch

essigsaurem Bleioxyd erhält, ist ein weisser Niederschlag, der basisch essigsaures Bleioxyd chemisch gebunden enthält. [Nach Playfair enthält er $4 C_{28} H_{27} Pb O_4$, $3 (C_4 H_3 Pb O_4$, $2 Pb O)$]. Fällt man myristinsaures Kali mit neutralem essigsaurem Bleioxyd, so erhält man ein Salz, dessen Zusammensetzung nicht constant ist.

Das *Silbersalz*, $C_{28} H_{27} Ag O_4$ bildet ein weisses, leichtes, in Wasser unlösliches, in Ammoniak leicht lösliches Pulver, das sich aus letzterer Flüssigkeit beim freiwilligen Verdunsten in grossen durchsichtigen Krystallen abscheidet. Es gab bei der Analyse:

	Playfair.		*Theorie.*
Kohlenstoff	48,80	48,91	50,15
Wasserstoff	8,03	7,94	8,06
Sauerstoff	32,27	„	32,24.

Methyl-, Aethyl- ... Derivate der Myristinsäure.
Myristinsaure Aether.

§ 1229. Myristinsaures Aethyloxyd[1]), $C_{32} H_{32} O_4 = C_{28} H_{27} (C_4 H_5) O_4$. Man erhält es nach dem gewöhnlichen Verfahren, indem man salzsaures Gas durch eine siedende Lösung von Myristinsäure in Alkohol leitet. Es ist eine durchsichtige, farblose oder gelblich gefärbte, ölartige Flüssigkeit von 0,864 spec. Gewicht. Es ist unlöslich in warmem Alkohol und Aether, und zersetzt sich durch Alkalien wie alle übrigen Aether.

1) Playfair, a. a. O.

Fünfzehnte Reihe.

§ 1230. Zwischen die Myristinsäurereihe und die Palmitinsäurereihe wären diejenigen Verbindungen zu bringen, deren Stamm, eine fette Säure, durch die Formel $C_{30} H_{30} O_4$ ausgedrückt würde. Eine solche Säure (*Behensäure*), in voluminösen Warzen krystallisirend und bei 52—53° schmelzend, erhält man nach Walter[1]) bei der Verseifung des Behenöles; nach Heintz[2]) erhält man bei der Verseifung des Walrathes eine kleine Menge einer Säure (*Cetinsäure*) von der nämlichen Zusammensetzung; diese Säure krystallisirt in perlmutterglänzenden, sternförmig gruppirten, bei 53,5° schmelzenden Blättchen. Nach Borck[3]) bildet sich endlich eine ähnliche Säure (*Stillistearinsäure*) bei der Verseifung des aus den Früchten von *Stillingia sebifera* gewonnenen chinesischen Pflanzentalges; diese Säure krystallisirt in perlmutterglänzenden, bei 61—62° schmelzenden Blättchen. Diese Producte bedürfen neuer Untersuchungen[4]).

---

1) Walter, Compt. rend. XXII. p. 1143; Ann. der Chemie und Pharm. LX. p. 271; siehe § 1298 *Behenöl*.

2) Heintz, Lehrb. der Zoochemie p. 488.

3) Borck (1850), Journ. für prakt. Chem. XLIX. p. 395; Pharm. Centralbl. 1850 p. 555; Liebig und Kopp's Jahresber. 1850 p. 404.

4) Nach Heintz (Journ. für prakt. Chem. LXIII. p. 167) ist die *Behensäure* ein Gemenge von Palmitinsäure und Myristinsäure; die Stillistearinsäure aber Palmitinsäure.

Palmitinsäurereihe.

§ 1231. Man unterscheidet in dieser Reihe, deren Stamm die Palmitinsäure ausmacht, zwei Gruppen:

I. die *Palmitinsäuregruppe*,
II. die *Oelsäuregruppe*.

Der Palmitinsäuregruppe sind homolog die Ameisensäuregruppe, Essigsäuregruppe, Propionsäuregruppe etc.; der Oelsäuregruppe die Acrylsäuregruppe (§ 512), die Angelicasäuregruppe (§ 911) etc.

I. *Die Palmitinsäuregruppe.*

§ 1232. Diese Gruppe enthält Verbindungen, in welchen das Radikal $C_{32}H_{31}O_2$ (*Palmityl*) den Wasserstoff der allgemeinen Typen Metall, Oxyd u. s. w. ersetzt.

Palmitylhydrür.

Syn.: Cetylaldehyd.

Zusammensetzung: $C_{32}H_{32}O_2 = C_{32}H_{31}O, H.$

§ 1233. Man erhält diese Verbindung [1]) bei der Einwirkung eines Gemenges von Schwefelsäure und zweifach chromsaurem Kali auf Aethal (Cetyloxydhydrat, Cetylalkohol, § 1260).

Ein Theil Aethal wird mit 1 Th. chromsaurem Kali und mit verdünnter Schwefelsäure vermischt; beim Erwärmen der Masse bis zum Schmelzen des Aethals findet lebhafte Reaction statt, die Masse schwärzt sich und schäumt; sobald diese heftige Reaction etwas nachgelassen hat, wird die Einwirkung durch Erwärmen vollendet. War die Schwefelsäure zu concentrirt, so geht die Zersetzung zu

---

1) Fridau (1852), Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIII. p. 23; Journ. für prakt. Chem. LVII. 459; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 613.

weit, und man erhält dann eine dunkle Harzmasse, die sich nicht weiter reinigen lässt. War die Reaction nicht zu heftig, so wird das zurückbleibende Aethal zuerst mit Wasser ausgekocht, dann zuerst aus schwächerem und darauf aus stärkerem Alkohol krystallisirt, hierauf in Aether gelöst, durch Alkohol aus dieser Lösung gefällt und endlich aus siedendem Alkohol allein krystallisirt. Man erhält nur eine sehr kleine Menge reiner Substanz.

Das Palmitylhydrür schmilzt bei 52° und erstarrt bei 50° zu einer strahligen Masse; es bräunt sich gegen 160° und scheint sich nur schwierig zu verflüchtigen.

Es hat weder mit Ammoniak, noch mit Anilin verbunden werden können.

Methyl-, Aethyl- ... Derivate des Palmitylhydrürs.

§ 1234. Palmiton[1]), Aethalen, $C_{62} H_{62} O_2 = C_{30} H_{31}, C_{32} H_{31} O_2$ (?). Man erhält diesen Körper leicht, indem man Palmitinsäure mit überschüssigem gelöschten Kalk schnell destillirt. Man krystallisirt es mehreremale aus siedendem Alkohol um, der es um so besser löst, je concentrirter er ist. Es erscheint in perlmutterglänzenden Schuppen von nachstehender Zusammensetzung:

	Piria.		Theorie.
Kohlenstoff	82,46	82,94	82,67
Wasserstoff	13,94	14,04	13,78
Sauerstoff	3,60	3,02	3,55
	100,00	100,00	100,00.

Palmitinsäure[2]).

Syn.: Aethalsäure, Cetylsäure, Olldinsäure.

Zusammensetzung: $C_{32} H_{32} O_4 = C_{32} H_{31} O_3, HO$.

§ 1235. Diese Säure[3]) findet sich oft in freiem Zustande in dem Palmöl, besonders in älterem. Sie kommt vor im Menschenfett,

1) Piria (1852), Compt. rend. XXXIV. p. 140; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXII. p. 249; Journ. für prakt. Chem. LV. p. 322; Pharm. Centralbl. 1852 p. 160; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1852 p. 507.

2) Hofstädter schied aus dem flüssigen Fett des Kopfes von *Physeter macrocephalus* eine neue Oelsäure ab, die er Physetölsäure $C_{32} H_{30} O_4$ nennt; vergl. Ann. der Chem. und Pharm. XCI. p. 177.

3) Frémy (1841), Compt. rend. XI. p. 872; Heintz, Lehrb. d. Zoochemie

Hammelfett, in dem Fett der Canthariden (Gössmann), und nach Heintz überhaupt in allen Fettarten, in welchen Margarin gefunden worden ist. Man stellt sie künstlich in freiem Zustande oder als Salz dar aus Aethal (Cetyloxydhydrat) und Kali-Kalk [1]):

$$\underbrace{C_{32}H_{34}O_2}_{\text{Aethal.}} + KO, HO = \underbrace{C_{32}H_{31}; KO_4}_{\text{Palmitinsaures Kali.}} + 2 H_2;$$

aus Oelsäure und schmelzendem Kali [2]):

$$\underbrace{C_{36}H_{34}O_4}_{\text{Oelsäure.}} + 2 (KO, HO) = \underbrace{C_{32}H_{31} KO_4}_{\text{Palmitinsaures Kali.}} + \underbrace{C_4H_3KO_4}_{\text{Essigsaures Kali.}} + H_2;$$

bei der trocknen Destillation von Cetin (palmitinsaurem Cetyloxyd) [3]):

$$\underbrace{C_{64}H_{64}O_4}_{\text{Palmitinsaures Cetyloxyd.}} = \underbrace{C_{32}H_{32}O_4}_{\text{Palmitinsäure.}} + \underbrace{C_{32}H_{32}}_{\text{Ceten.}}$$

Das Palmöl, das Bienenwachs, der Walrath und das Menschenfett geben bei der Verseifung gleichfalls Palmitinsäure.

Wenn man 1 Th. Aethal mit 5—6 Th. Kali-Kalk mischt und das Gemisch in einem Metallbad bei etwa 210—220° erhitzt, so entwickelt sich Wasserstoff und es bildet sich Palmitinsäure. Bei Anwendung von ungefähr 20 Gr. Aethal währt die Gasentwickelung einige Stunden lang. Man löst das Product in Wasser und fällt die Palmitinsäure durch Salzsäure. Um sie zu reinigen, kocht man sie mit Barytwasser, verdampft zur Trockne, behandelt den Rückstand mit Alkohol, um das noch unzersetzte Aethal auszuziehen, und zersetzt von Neuem das Barytsalz mittelst Salzsäure. Nach Heintz giebt vorstehendes Verfahren keine reine Säure, da das Aethyl diesem Chemiker zufolge nicht nur aus Einer Substanz bestehen soll.

Eine andere Methode besteht darin, Cetin der trocknen Destillation zu unterwerfen, das Product durch Kali zu verseifen, den

---

p. 429, 482, 1076; Stenhouse, Ann. der Chem. und Pharm. XXXVI. p. 50; Schwarz, ibid. LX. p. 58.

1) Dumas und Stas, Ann. de Chim. et de Phys. LXXIII. p. 124; Ann. der Chem. und Pharm. XXXIV. p. 129; Journ. für prakt. Chem. XXI. p. 267.

2) Varrentrapp, Ann. der Chem. und Pharm. XXXV. p. 210.

3) Smith, ibid. XLII. p. 241.

obenaufschwimmenden Kohlenwasserstoff abzuheben und die Seife durch Salzsäure zu zersetzen.

Aus der Oelsäure stellt man die Palmitinsäure dar, indem man letztere in einer silbernen Schale mit einem geringen Ueberschuss von Kali und einigen Tropfen Wasser erhitzt, so dass die Oelsäure verseift ist, sodann setzt man eine neue Quantität Kali, ungefähr das Doppelte vom Gewicht der angewendeten Oelsäure hinzu und erhitzt gelinde, bis das Kali zu schmelzen beginnt. Es ist anzurathen, von Zeit zu Zeit einige Tropfen Wasser auf das Gemenge zu giessen, damit es sich nicht zu stark erhitze. Verfährt man sorgfältig, so schwärzt sich die Masse kaum und nimmt nur eine gelbliche Färbung an. Sowie das Gemenge bis zur Temperatur des schmelzenden Kalis erhitzt worden ist, so beginnt die Wasserstoffgasentwickelung, welche bis zur Beendigung der Operation fortdauert. Darauf entfernt man das Feuer und bringt die Masse noch warm in Wasser, welches den grössten Theil des freien Kalis auflöst. Wenn man nicht zu viel Wasser verwendet, so ist die Lauge dergestalt concentrirt, dass die Seife obenauf schwimmt, ohne sich aufzulösen; man hebt sie ab, löst sie in Wasser und scheidet sie durch Kochsalz von Neuem aus der Lösung. Zuletzt zersetzt man die Lösung durch Salzsäure.

Sollte die Palmitinsäure vermittelst Palmöl dargestellt werden, so verseift man das Oel mittels Kali oder Natron, und zersetzt die Seife durch Salzsäure oder Weinsäure. Man löst das Gemisch von Oelsäure und Palmitinsäure in warmem Alkohol und stellt die Lösung zum Krystallisiren hin. Die Krystalle werden zwischen Fliesspapier ausgepresst. Die nämliche Operation wird wiederholt, bis die Oelsäure vollständig entfernt worden ist.

Das Palmöl enthält oft $^1/_3$ seines Gewichtes freie Palmitinsäure und diese Menge nimmt mit dem Alter des Oeles noch zu; das darin erhaltene Glycerid (Palmitin) verändert sich nämlich nach und nach bei Zutritt von Luft und Feuchtigkeit, und das Glycerin und die Palmitinsäure werden frei.

Zur Gewinnung der Palmitinsäure aus dem Menschenfett, verseift man dasselbe mit Natron, zersetzt die Seife mit Salzsäure und presst die so erhaltene fette Säure aus, um so viel als möglich die Oelsäure abzuscheiden. Man löst den Rückstand in einer kleinen Menge Alkohol, lässt erkalten und wiederholt das Auspressen, bis alle Oelsäure entfernt worden ist. Endlich löst man die feste Säure

in siedendem Alkohol und setzt zu der Flüssigkeit eine weingeistige siedende Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd, oder besser noch von essigsaurem Baryt ($^{2}/_{7}$ vom Gewicht der fetten Säure). Der beim Erkalten der Flüssigkeit erhaltene Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt; zu der Flüssigkeit setzt man überschüssigen essigsauren Baryt oder Bleioxyd, bringt den neuen Niederschlag auch auf ein Filter und zersetzt mittels Salzsäure. Die ausgeschiedene fette Säure wird aus Alkohol umkrystallisirt, bis ihr Schmelzpunkt constant bei 62° ist; wenn nöthig, wiederholt man die partiellen Fällungen mittels essigsauren Baryts oder Bleioxydes (Heintz).

§ 1236. Die Palmitinsäure ist ein fester, farb-, geruch- und geschmackloser, auf Wasser schwimmender Körper. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in siedendem Alkohol und Aether. Diese Lösungen sind sauer; beim Erkalten erstarren sie, wenn sie concentrirt waren, zu einer Masse. Aus verdünnten Lösungen krystallisirt die Palmitinsäure in feinen Nadeln. Sie schmilzt bei 62° und erstarrt beim Erkalten zu einer aus perlmutterglänzenden Schuppen bestehenden Masse. (Enthält die Palmitinsäure Stearinsäure, so bemerkt man nach Heintz Nadeln in der erstarrten Masse.)

Bei der Analyse der Palmitinsäure[1]) wurden folgende Resultate erhalten:

	Frémy.	*Stenhouse.*	*Schwarz.*	*Sthamer.*	*Varrentrapp.*
	a.	a.	a.	b.	c.
Kohlenstoff	74,3	74,54	74,90	74,43	74,41
Wasserstoff	12,4	12,48	12,50	12,55	12,26
Sauerstoff	13,3	12,98	12,60	13,02	13,33
	100,0	100,00	100,00	100,00	100,00

	Brodie.	*Heintz.*	*Heintz.*	*Gössmann.*		*Theorie.*
	d.	e.	f.	g.	g.	
Kohlenstoff	74,97	74,89	74,88	74,94	74,83	75,00
Wasserstoff	12,46	12,51	12,60	12,94	12,50	12,50
Sauerstoff	12,57	12,60	12,52	12,12	12,77	12,50
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Nach Frémy krystallisirt die Palmitinsäure, die bis auf 250° erhitzt worden ist, aus Alkohol in kleinen, sehr harten Krystallen.

1) Die analysirte Palmitinsäure war *a* aus Palmöl, *b* aus japanischem Wachse, *c* durch Umwandelung der Oelsäure, *d* aus Wachse, *e* aus Menschenfett, *f* aus Walrath, *g* aus Canthariden dargestellt.

In einem Schälchen erwärmt, siedet die Palmitinsäure und verflüchtigt sich, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Chlor greift die Palmitinsäure unter Bildung gechlorter Säuren an (§ 1240).

Wenn man die geschmolzene Palmitinsäure der Luft aussetzt, so verändert sie sich etwas: Schwarz nimmt an, dass der Sauerstoff der Luft ihr dabei Kohlenstoff und Wasserstoff entzöge und sie in eine neue Säure $C_{31} H_{31} O_4$ (*Palmitonsäure*) überführe. Die dafür beigebrachten Beweise scheinen jedoch nicht stichhaltig zu sein.

§ 1237. Palmitin[1], oder palminsaures Glycerin. Nach Frémy und Stenhouse findet sich dieses Fett in dem Palmöl oder der Palmbutter, die uns von den Küsten Afrika's zugeführt wird; es ist darin mit Oleïn gemengt und je nach dem Alter des Oeles, auch mit grösseren oder kleineren Mengen von Palmitinsäure und Oelsäure. Sthamer fand das Palmitin auch in dem chinesischen Wachse. Nach Heintz findet es sich auch im Menschenfette, mit Stearin gemengt, und bildet in dieser Form das *Margarin* von Chevreul. Nach Rochleder endlich bildet das Palmitin das Fett der Kaffeebohnen.

Um das Palmitin aus dem Palmöl abzuscheiden, presst man dasselbe stark aus, um den grössten Theil der flüssigen Bestandtheile abzuscheiden, behandelt den Rückstand wiederholt mit siedendem Alkohol, um die Palmitinsäure und die Oelsäure auszuziehen, und krystallisirt ihn zuletzt wiederholt aus Aether um.

Das Palmitin bildet kleine schmelzbare Krystalle; die geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten zu einer wachsähnlichen, durchscheinenden, leicht pulverisirbaren Masse. In der Kälte ist es in Alkohol fast unlöslich; in der Siedehitze löst sich eine grössere Menge auf und setzt sich beim Erkalten in Flocken ab. In siedendem Aether ist es in allen Verhältnissen löslich.

Nach Stenhouse schmilzt das Palmitin bei 48°. Nach Duffy[2]) zeigt das Palmitin eben so wie das Stearin drei verschiedene Schmelzpunkte, ebenso viel verschiedenen Modificationen entsprechend: sie

1) Pelouze und Boudet, Ann. der Chem. und Pharm. XXIX. p. 41; Frémy, Compt. rend. XI. p. 872; Ann. der Chem. und Pharm. XXXVI. p. 44; Stenhouse, ibid. XXXVI. p. 50; Sthamer, ibid. XLIII. p. 340; Heintz, Poggend. Annal. LXXXIV. p. 251.

2) Siehe weiter unten § 1288 die Versuche von Duffy über den Schmelzpunkt des Stearins.

schmilzt bei 46°, bei 61,7° und bei 62,8°; ihr Erstarrungspunkt ist bei 45,5°.

Die Analyse des Palmitins gab folgende Zahlen (als Mittel von vier Analysen):

	Stenhouse.	*Theorie.*
Kohlenstoff	75,62	76,36
Wasserstoff	12,18	12,00
Sauerstoff	12,20	11,64
	100,00	100,00.

Stenhouse deducirt aus diesen Zahlen die Formel $C_{70}H_{66}O_8$.

Alkalien verseifen das Palmitin unter Bildung von Glycerin und palmitinsaurem Alkali:

$$\underbrace{C_{70}H_{66}O_8}_{\text{Palmitin.}} + 6\,HO = \underbrace{C_6H_8O_6}_{\text{Glycerin.}} + 2\,\underbrace{C_{32}H_{32}O_4}_{\text{Palmitinsäure.}}.$$

§ 1237a. Nach Berthelot[1]) kann man die Palmitinsäure direct mit dem Glycerin verbinden, indem man beide Körper bei gesteigerter Temperatur, wie bei der Darstellung der Stearine (§ 1289a) zusammenbringt. Es lassen sich dadurch drei Verbindungen erhalten:

Monopalmitin, bei 58° schmelzend, bei 45° erstarrend:

$$C_{38}H_{38}O_8 = C_{32}H_{32}O_4 + C_6H_8O_6 - 2\,HO;$$

Dipalmitin, bei 59° schmelzend, bei 45° erstarrend:

$$C_{70}H_{68}O_{10} = 2\,C_{32}H_{32}O_4 + C_6H_8O_6 - 4\,HO;$$

Tripalmitin, bei 60° schmelzend, bei 46° erstarrend:

$$C_{102}H_{98}O_{12} = 3\,C_{32}H_{32}O_4 + C_6H_8O_6 - 6\,HO.$$

Zusammensetzung dieser drei Producte:

	Monopalmitin.		*Dipalmitin*[2]).	*Tripalmitin.*
Kohlenstoff	67,5	68,1	73,9	75,9
Wasserstoff	11,75	11,9	11,9	12,1.

Das Tripalmitin hat die Zusammensetzung des natürlichen Palmitins.

Alle diese Palmitine werden durch directe Verbindung dargestellt, und vermittelst Kalk und Aether eben so wie die Stearine ge-

1) Berthelot (1853), Compt. rend. XXXVII. p. 398; Ann. de Chim. et de Phys. (3) XLI. p. 216; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVIII. p. 304; Pharm. Centralbl. 1853 p. 721, 737; Liebig und Kopp's Jahresber. 1853 p. 453.

2) Berthelot giebt dem Dipalmitin die Formel $C_{70}H_{70}O_{12} = 2\,C_{32}H_{32}O_4 + C_6H_8O_6 - 2\,HO$.

reinigt; mit Bleioxyd behandelt, regeneriren sie sämmtlich Glycerin und bei 61° schmelzende Palmitinsäure.

Wird das Monopalmitin 102 Stunden lang mit Alkohol und Essigsäure behandelt, so zersetzt es sich unter Freiwerden von Glycerin. Das natürliche Palmitin besitzt diese Eigenschaft nicht.

Metallderivate der Palmitinsäure. Palmitinsaure Salze.

§ 1238. Die Palmitinsäure ist eine einbasische Säure; die neutralen palmitinsauren Salze haben die Formel:

$$C_{32}H_{31}MO_4 = C_{32}H_{31}O_3, MO.$$

Alle palmitinsauren Salze sind in Wasser unlöslich mit Ausnahme des Kali-, Natron- und Ammoniaksalzes.

Man stellt die unlöslichen palmitinsauren Salze durch Fällen der in Alkohol gelösten Metallsalze mit einer weingeistigen Lösung von palmitinsaurem Kali oder Natron dar.

Das *Ammoniaksalz* ist unlöslich in kaltem Wasser.

Das *Kalisalz*, $C_{32}H_{31}KO_4$ ist weiss und perlmutterglänzend. Schmilzt man Palmitinsäure auf kohlensaurem Kali, so entweicht die Kohlensäure, und es bildet sich palmitinsaures Kali; behandelt man dann die Masse mit siedendem Alkohol, so erhält man eine Lösung von palmitinsaurem Kali, aus der sich beim Erkalten das Salz krystallinisch absetzt. Durch hinreichend zugesetztes Wasser wird es zersetzt; in einer kleinen Menge Wasser ist es löslich. In Alkohol löst es sich leicht auf. In Aether ist es unlöslich. Es lässt sich unverändert schmelzen.

Das *Natronsalz*, $C_{32}H_{31}NaO_4$ setzt sich aus der weingeistigen Lösung als Gallerte ab, die sich mit der Zeit in breite perlmutterglänzende Schuppen umwandelt; dieses Salz wird durch Wasser noch leichter zersetzt als das Kalisalz.

Das *Barytsalz*, $C_{32}H_{31}BaO_4$ ist ein weisser, krystallinischer, perlmutterglänzender Niederschlag, der sich in der Wärme noch vor dem Schmelzen zersetzt.

Das *Magnesiasalz*, $C_{32}H_{31}MgO_4$ bildet einen weissen, krystallinischen, sehr leichten Niederschlag, der sich beim Erkalten in mikroskopischen rechtwinkligen Blättchen ausscheidet. Bei etwa 120° schmilzt die Verbindung unverändert.

Das *Kupfersalz*, $C_{32}H_{31}CuO_4$ bildet ein hellgrünlichblaues, sehr lockeres, aus sehr kleinen mikroskopischen Blättchen bestehendes Pulver. Beim Erwärmen schmilzt es zu einer grünen Flüssigkeit, die sich einige Grad oberhalb des Schmelzpunktes zersetzt.

Das *Bleisalz*, $C_{32}H_{31}PbO_4$ ist ein schneeweisses, aus mikroskopischen Blättchen bestehendes Pulver, das zwischen 110 und 120° schmilzt und beim Erkalten zu einer undurchsichtigen, nicht krystallinischen Masse erstarrt.

Das *Silbersalz*, $C_{32}H_{31}AgO_4$ ist ein weisser, amorpher, sehr voluminöser, am Lichte ziemlich unverändert bleibender Niederschlag.

Methyl-, Aethyl- ... Derivate der Palmitinsäure. Palmitinsaure Aether.

§ 1239. Die Palmitinsäureäther sind palmitinsaure Salze, in welchen das Metall durch Methyl, Aethyl oder durch Homologe dieser Radikale ersetzt worden ist.

Palmitinsaures Aethyloxyd[1]), Aethal- oder Palmitinsäureäther, $C_{36}H_{36}O_4 = C_{32}H_{31}(C_4H_5)O_4$. Leitet man salzsaures Gas in eine alkoholische Palmitinsäurelösung, so scheidet sich der Aether allmälig in Tropfenform aus. Dieselbe Verbindung bildet sich auch bei der Einwirkung von Natrium-Alkohol auf Palmitin, so wie durch Erhitzen von Alkohol oder Aether mit Palmitinsäure in verschlossenen Glasröhren bei 360°. Der Palmitinsäureäther krystallisirt aus der verdünnten alkoholischen Lösung bei 5° bis 10° in langen flachen Nadeln, welche bei 24,2° schmelzen und bei 21° zu einer blättrig krystallinischen Masse erstarren. Bei höherer Temperatur destillirt bei Abschluss der Luft der grösste Theil unverändert über.

Palmitinsaures Amyloxyd[2]), $C_{42}H_{42}O_4 = C_{32}H_{31}(C_{10}H_{11})O$. Man kann diesen Aether nach dem gewöhnlichen Verfahren erhalten, nach welchem man eine Lösung von Palmitinsäure in Amylalkohol mit Salzsäuregas behandelt; er bildet sich ferner auch

---

1) Frémy (1841), a. a. O.; Heintz, a. a. O.

2) Duffy (1853), Chemic. Soc. Quart. Journ. V. p. 319; Journ. für prakt. Chem. LVIII. p. 358.

durch Erhitzen von Palmitinsäure mit Amylalkohol auf 250° (Berthelot). Duffy erhielt ihn, indem er Natrium-Amylalkohol auf Palmitin einwirken liess; es bildet sich palmitinsaures Amyloxyd und palmitinsaures Natron. Das palmitinsaure Amyloxyd ist bei niederer Temperatur wachsartig und schmilzt bei 13,5°.

Palmitinsaures Cetyloxyd, $C_{64}H_{64}O_4 = C_{32}H_{31}(C_{32}H_{33})O_4$. Aus diesem Körper besteht zum grössten Theile die feste Substanz (*Cetin*) des Walrathes; nach Heintz ist er mit stearinsaurem Cetyloxyd gemengt (siehe § 1262).

Palmitinsaures Myricyloxyd, $C_{92}H_{92}O_4 = C_{32}H_{31}(C_{60}H_{61})O_4$. Dieser Aether[2]) findet sich in beträchtlicher Menge in dem in siedendem Alkohol unlöslichen Theil des Bienenwachses (§ 1309), der unter dem Namen *Myricin* bekannt ist. Man erhält das Myricin, indem man das Wachs mit siedendem Alkohol erschöpft, bis die weingeistige Flüssigkeit durch essigsaures Bleioxyd nicht mehr gefällt wird. Das so erhaltene Myricin ist keine ganz reine Substanz; es schmilzt bei 64° und riecht schwach nach Wachs.

Man reinigt es vermittelst Aether, in welchem es sich leicht löst; aus der ätherischen Lösung setzt es sich in federartigen Krystallen ab, die bei 71,5° oder 72° schmelzen.

Brodie fand in dem so gereinigten Producte:

	Versuch.		*Theorie.*
Kohlenstoff	81,38	81,70	81,65
Wasserstoff	13,44	13,33	13,60
Sauerstoff	5,18	4,97	4,73
	100,00	100,00	100,00.

Das Myricin wird von verdünntem Kali kaum angegriffen, durch concentrirte oder alkoholische Kalilösung aber leicht verseift. Man erhält so palmitinsaures Kali und Myricyloxydhydrat (bei Anwendung von rohem Myricin erhält man ausserdem kleine Mengen eines anderen Kalisalzes und einer anderen, dem Ceryloxydhydrat ähnlichen Substanz).

Bei der trocknen Destillation giebt das rohe Myricin fette Säuren, namentlich Palmitinsäure, sowie feste und flüssige Kohlenwasserstoffe (siehe *Melen*, § 1332).

Gechlorte Derivate der Palmitinsäure.

§ 1240. Chlorpalmitinsäure[1]), $C_{32}H_{28}Cl_4O_4$. Bei der Einwirkung von Chlor auf Palmitinsäure unter nachaufeinanderfolgender Mitwirkung von Wärme und Licht, erhält man eine Reihe chlorhaltiger Säuren, deren Basicität der der Palmitinsäure gleich zu sein scheint. Die zuerst sich bildenden Säuren sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig; die letzten sind durchsichtig und hart wie Harz. Die stabilste Verbindung, die man stets erhält, wenn man einen Strom Chlorgas in geschmolzene Palmitinsäure leitet, enthält immer 4 At. Chlor.

II. *Die Oelsäuregruppe.*

§ 1241. Die Verbindungen der Oelsäuregruppe schliessen sich durch die Reaction, welche die Oelsäure unter dem Einflusse von schmelzendem Kalihydrat erleidet, wobei sie in Palmitinsäure und Essigsäure sich spaltet, an die Verbindungen der Palmitinsäuregruppe an. Diese Reaction ist ähnlich derjenigen, welche bei den mit der Oelsäure homologen Säuren, der Acrylsäure und Angelicasäure, stattfindet.

Oelsäure.

Syn.: Oleïnsäure, Elaïnsäure.

Zusammensetzung: $C_{36}H_{34}O_4 = C_{36}H_{33}O_3, HO$.

§ 1242. Die flüssige Säure, die man bei der Verseifung der nicht trocknenden vegetabilischen Oele, sowie der Thierfette erhält, hat den Namen *Oelsäure* erhalten; sie heisst Elaïdinsäure, nachdem sie durch salpetrige Säure in eine feste Modification übergeführt worden ist.

Obgleich Oelsäure und Elaïdinsäure gleich zusammengesetzt sind, so unterscheiden sich doch beide Säuren wesentlich von einander, namentlich durch ihr Verhalten in der Wärme. Die Oelsäure wird nämlich in der Wärme vollständig zerstört, während die Elaïdinsäure unverändert überdestillirt werden kann.

---

1) Brodie, Journ. für prakt. Chem. XLVIII. p. 395; Ann. der Chem. und Pharm. LXXI. p. 144; Liebig und Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 705.

§ 1243. Die Oelsäure. Man verdankt Chevreul die ersten Notizen über diese Säure[1]). Gottlieb lehrte sie rein darstellen und stellte ihre Zusammensetzung durch zahlreiche Versuche fest[2]).

Die Oelsäure wird in grosser Menge als Nebenproduct bei der Fabrikation der Stearinsäurekerzen gewonnen; man kann sie sich demnach zu billigem Preise verschaffen. In diesem Zustande ist die Oelsäure aber noch mit viel Oleïn gemengt und enthält ausserdem noch feste fette Säure in Lösung. Um sie zu reinigen, kocht man sie zuerst mit Kalilauge (die $^1/_4$ ihres Gewichtes an festem Kali enthält), um alles Oleïn zu verseifen. Darauf scheidet man die Oelsäure vermittelst Salzsäure ab, wäscht sie mit Wasser und setzt sie einige Tage lang einer Temperatur von $+ 4^0$ oder selbst von 0^0 aus; die festen fetten Säuren scheiden sich dadurch zum grössten Theil krystallinisch aus. Die flüssige Säure wird vermittelst der Presse bei niederer Temperatur abgeschieden. Sodann setzt man zu der öligen Säure Alkohol von 0,84; kühlt die weingeistige Lösung von Neuem ab und decantirt den flüssig gebliebenen Theil. Endlich verjagt man den Alkohol aus dem letzteren durch Destillation in einer Retorte. Nach der Entfernung des Alkohols schwimmt die Oelsäure auf der wässrigen Flüssigkeit. Diese Säure ist niemals chemisch rein, ist gelb und enthält Oxydationsproducte.

Nach Varrentrapp ist das Mandelöl zur Darstellung der reinen Oelsäure besonders geeignet. Das Oel wird mit Kali oder Natron verseift und das Gemenge von Oelsäure und Margarinsäure vermittelst einer Mineralsäure abgeschieden. Dies Gemenge wird durch einige Stunden lang mit der Hälfte seines Gewichts an Bleiglätte digerirt, wodurch sich ein Gemenge von ölsaurem und margarinsaurem Bleioxyd bildet. Man setzt zu diesem Gemenge das doppelte Volumen Aether, und lässt es 24 Stunden lang stehen. Dadurch löst sich das ölsaure Bleioxyd auf, während das margarinsaure unlöslich zurückbleibt. Die ätherische Lösung wird durch verdünnte Salzsäure zer-

---

1) Chevreul, Recherches sur les corps gras p. 205; Varrentrapp, Ann. der Chem. und Pharm. XXXV. p. 196; Gusserow, Kastner's Archiv I. p. 73; Laurent, Ann. de Chim. et de Phys. LXV. p. 149; Gottlieb, Ann. der Chem. und Pharm. LVII. p. 40.

2) Gerhardt hat schon vor Gottlieb diejenige Formel für die Oelsäure adoptirt, die letzterer Chemiker in Folge seiner Untersuchung aufgestellt hat; vergl. Précis de Chim. organ. 1845 II. p. 343.

setzt, welche die Oelsäure freimacht; letztere löst sich in dem Aether und bezieht sich auf die Oberfläche des Gewichtes. Nachdem der Aether verdunstet worden ist, verseift man die Säure vermittelst eines Alkalis und reinigt die Seife durch Auflösen in Wasser, Abscheiden mit Kochsalz und abermaliges Auflösen. Zuletzt scheidet man die Oelsäure vermittelst Weinsäure ab und trocknet das Product im Wasserbade.

Ein ähnlicher Gang ist einzuschlagen, wenn die Oelsäure aus einer andern Fettsubstanz, wie z. B. aus Olivenöl, Gänsefett, Kuhbutter u. s. w. abgeschieden werden soll.

Die nach dem vorstehenden Verfahren erhaltene Oelsäure ist nicht vollkommen rein, sondern enthält an der Luft entstandene Oxydationsproducte, sowie einen braunen Farbestoff. Nach Gottlieb wird diese Säure auf folgende Weise gereinigt: man wäscht sie mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniak, um der Bildung eines sauren Salzes vorzubeugen und fällt mit Chlorbaryum. Dadurch wird ölsaurer Baryt gefällt. Man trocknet das Salz und siedet es mit mittelstarkem Alkohol. Das Salz schmilzt dadurch zu einer durchsichtigen zähen Flüssigkeit; ein Theil davon löst sich auf und scheidet sich beim Erkalten der filtrirten Flüssigkeit in kleinen Krystallschuppen aus. Dieselbe Behandlung wird wiederholt und ein- oder zweimal das Salz aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält es auf diese Weise als weisses, leichtes, krystallinisches Pulver, das bei 100° nicht schmilzt. Das Alkohol enthält Unreinigkeiten, die den rohen ölsauren Baryt so leicht schmelzbar machen. Um die Oelsäure aus dem so gereinigten Salze auszuziehen, zersetzt man dasselbe vermittelst Weinsäure und wäscht das Product mit Wasser.

Nach folgendem Verfahren kann man die Oelsäure gleichfalls rein erhalten. Wenn man die rohe Säure einer Temperatur von —6 bis — 7° aussetzt, so erstarrt sie zu einer mehr oder minder consistenten krystallinischen Masse. Nur die reine Oelsäure erstarrt auf diese Weise; die schon oxydirten Theile bleiben dabei flüssig. Man presst die Masse zwischen Papier aus, wäscht sie mit etwas Alkohol und setzt sie von Neuem der Kälte aus. Dadurch erhält man die Säure in vollkommen weissen, schönen Nadeln; man presst sie wiederholt und erneuert diese Operationen, bis die in einem Kohlensäurestrome getrocknete Säure bei + 14° schmilzt.

Letztere Methode gelingt aber nur mit einer nicht schon zu sehr oxydirten Säure.

§ 1244. Die reine Oelsäure erscheint über +14° als farblose, wasserhelle Flüssigkeit von ölartiger Consistenz, schwimmt auf Wasser, ist geruch- und geschmacklos, und röthet selbst in weingeistiger Lösung nicht Lakmus. Bei ungefähr +4° erstarrt sie zu einer sehr harten krystallinischen Masse; aus Alkohol setzt sie sich in der Kälte in feinen Nadeln ab. Sie lässt sich nicht unverändert destilliren. Die unreine Säure röthet Lakmus und besitzt einen scharfen, etwas ranzigen Geschmack.

Die reine Oelsäure enthält:

	Gottlieb.				*Theorie.*
Kohlenstoff	76,51	76,37	76,12	76,34	76,59
Wasserstoff	12,12	12,09	12,16	12,20	12,06
Sauerstoff	11,37	11,54	11,72	11,46	11,35
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Im festen Zustande wird die Oelsäure durch Sauerstoff nicht verändert, im flüssigen Zustande aber schnell oxydirt. Bei gewöhnlicher Temperatur kann die Oelsäure schnell bis das 20fache seines Volumens Sauerstoff absorbiren, ohne dass sich dabei eine Spur Kohlensäure oder Wasser entwickelt; wenn man sie einige Stunden lang bei Zutritt der Luft auf 100° erhält, so wird sie ranzig und erstarrt in der Kälte nicht mehr vollständig.

Bei der Destillation zersetzt sie sich unter Bildung von viel Kohlenwasserstoffgas, Kohlensäure, Essigsäure, Caprylsäure, Rutinsäure und einem fettsäurehaltigen flüssigen Kohlenwasserstoff; es bleibt dabei Kohle als Rückstand. Die Bildung der Fettsäure als Product der trocknen Destillation der Oelsäure unterscheidet die Oelsäure von vielen andern ölartigen Säuren.

Die reine Oelsäure giebt bei der Destillation viel Fettsäure, sowie Rutinsäure und Caprylsäure, namentlich letztere. In dem Grade aber, als die Oelsäure an der Luft sich verändert, verliert sie die Eigenschaft, genannte Producte zu bilden; Bromeis [1]) erhielt auch bei

1) Beim Behandeln der bei der Destillation der Oelsäure sich bildenden öligen Kohlenwasserstoffe mit Salpetersäure erhält man Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure und Oenanthylsäure, sowie eine stickstoffhaltige Substanz; Schneider, Ann. der Chem. und Pharm. LXX. p. 107.

der Destillation der Butterölsäure keine Fettsäure [1]). Aus Gottlieb's Versuchen folgt jedoch, dass diese Säure identisch mit der aus Gänsefett und Olivenöl ist, und dass sie nur, nachdem sie an der Luft verändert worden ist, die von Bromeis angegebenen Eigenschaften besitzt.

Durch die Einwirkung von salpetriger Säure geht die Oelsäure in Elaïdinsäure über. Concentrirte Salpetersäure [2]) greift die Oelsäure unter Entwickelung von rothen Dämpfen lebhaft an; je nach der Dauer der Einwirkung findet man in dem Rückstande Korksäure, Pimelinsäure, Adipinsäure oder Lipinsäure, während Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Oenanthylsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure oder Rutinsäure (Caprinsäure) überdestilliren.

Concentrirte Schwefelsäure löst Oelsäure auf; die Lösung wird durch Wasser gefällt. Beim Erhitzen der Lösung schwärzt sie sich und entwickelt schweflige Säure.

Schmilzt man Kalihydrat mit Oelsäure unter Zusatz von etwas Wasser zusammen [3]), so entwickelt sich Wasserstoffgas und man erhält ein Gemenge von palmitinsaurem und essigsaurem Kali:

$$\underbrace{C_{36}H_{34}O_4}_{\text{Oelsäure.}} + 2\,KO,\,HO = \underbrace{C_{32}H_{31}KO_4}_{\text{Palmitinsaures Kali.}} + \underbrace{C_4H_3KO_4}_{\text{Essigsaures Kali.}} + 2\,H.$$

Chlor greift die Oelsäure unter Bildung einer öligen Säure (§ 1256) unter Einwirkung von salzsaurem Gase an.

Die käufliche Oelsäure der Stearinkerzenfabriken reinigt man oberflächlich durch Stehenlassen und Filtriren durch dichte Gewebe. Man verwendet sie besonders zum Seifesieden und zum Einfetten der Wolle in den Tuchfabriken.

§ 1245. Es ist schon oben angegeben worden, dass die Oelsäure besonders in der Wärme schnell Sauerstoff absorbirt.

Bromeis hat aus der Butter eine ähnliche, durch Oxydation veränderte Säure dargestellt; diese Säure gab bei der Analyse:

---

1) Bromeis, Ann. der Chem. und Pharm. XLII. p. 63.

2) Laurent, Ann. de Chim. et de Phys. LXVI. p. 157; Redtenbacher, Ann. der Chem. und Pharm. LIX. p. 41.

3) Varrentrapp, Ann. der Chem. und Pharm. XXXV. p. 209.

	Bromeis.		
Kohlenstoff	74,1	73,6	73,3
Wasserstoff	11,8	11,9	11,6
Sauerstoff	14,1	14,5	15,1.

Die durch Oxydation veränderte Oelsäure enthält weniger Kohlenstoff und Wasserstoff, als die reine Oelsäure.

Wenn man die oxydirte Säure bis einige Grade über 100° erhitzt, so wird sie braun und entwickelt noch vor dem Sieden Kohlenwasserstoffgas in reichlicher Menge, ausserdem etwas Kohlensäure und Wasser, während darauf bei sehr niederer Temperatur ein farbloses Product überdestillirt; es bleibt nur eine sehr kleine Menge Kohle als Rückstand. Das Destillat enthält keine Fettsäure.

§ 1246. Frémy[1]) bezeichnet mit dem Namen Metroleïnsäure eine ölige Substanz, die er durch Stehenlassen von Sulfoleïnsäure (§ 1255) in kaltem Wasser erhielt. Diese Metroleïnsäure ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, sehr wenig löslich in Alkohol.

Wenn man Sulfoleïnsäure, nachdem sich alle Metroleïnsäure abgesetzt hat, kocht, so bildet sich nach Frémy Hydroleïnsäure, ebenfalls eine ölige Säure, die sich in Wasser nicht, leicht dagegen in Alkohol und Aether löst.

Beide Säuren enthalten:

	Metroleïnsäure.	Hydroleïnsäure.	
Kohlenstoff	75,7	72,9	73,3
Wasserstoff	11,9	11,8	11,9.

Diese Analysen scheinen nicht mit reinen Substanzen ausgeführt worden zu sein.

Die Metroleïnsäure und die Hydroleïnsäure zersetzen sich bei der trocknen Destillation unter Bildung von Kohlensäure und öligen, mit dem ölbildenden Gase homologen Kohlenwasserstoffen (siehe § 1134 *Hexylen* und § 1201 *Nonylen*).

§ 1247. Elaïdinsäure[2]). Man kann sie darstellen, indem man Olivenöl vermittelst salpetersauren Quecksilberoxyduls oder salpetrigsaurer Dämpfe in Elaïdin überführt, dieses Glycerid durch

---

1) Frémy, Ann. de Chim. et de Phys. LXV. p. 125.

2) Boudet (1832), Ann. de Chim. et de Phys. L. p. 391; Ann. der Chem. und Pharm. IV. p. 1; Laurent, Ann. de Chim. et de Phys. LXV. p. 149; Meyer, Ann. der Chem. und Pharm. XXXV. p. 174; Gottlieb, a. a. O.

ein Alkali verseift und das Alkalisalz durch eine Säure zersetzt. Das so erhaltene Product ist indessen nicht völlig von Margarinsäure frei. Meyer räth deshalb, nach dem oben (§ 1243) angegebenen Verfahren gereinigte Oelsäure anzuwenden. Man leitet einige Minuten lang und nicht länger salpetrigsaures Gas hindurch und kühlt dabei ab; ein Ueberschuss von salpetriger Säure ist sorgfältig zu vermeiden. Zugleich bildet sich eine sehr kleine Menge einer gelben oder röthlichen Substanz, deren Bildung jedoch nur zufällig ist und bei sorgfältiger Behandlung gänzlich vermieden werden kann. Nachdem die Oelsäure festgeworden ist, behandelt man die Masse wiederholt mit siedendem Wasser, um alle vorhandene Salpetersäure zu entfernen. Sodann löst man das Product in ungefähr dem gleichen Gewicht Alkohol und lässt die Lösung ruhig stehen; dadurch bilden sich vollkommen weisse, perlmutterglänzende Tafeln. Die Mutterlaugen geben einen salbenartigen Rückstand, aus dem man auch zuweilen noch Krystalle bemerkt.

Behandelt man reine Oelsäure mit salpetriger Säure, so erstarrt die Oelsäure fast gänzlich, ohne dass sich dabei auch nur eine Spur des rothen Körpers bildet.

Ein sehr schnelles Verfahren Elaïdinsäure darzustellen, besteht darin, vermittelst Alkohols gereinigten ölsauren Baryt in ein Glas zu bringen, Wasser darauf zu giessen, sodann die zur Sättigung des Barytes erforderliche Menge rauchende Salpetersäure zuzusetzen und das Ganze ruhig stehen zu lassen. Die Oelsäure scheidet sich ab und wird durch die in der rauchenden Salpetersäure enthaltene salpetrige Säure alsbald in Elaïdinsäure übergeführt, die sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt. Gewöhnlich ist diese Umwandlung nicht vollständig; in diesem Falle muss man das Product zwischen Fliesspapier auspressen, um die unveränderte Oelsäure abzuscheiden, und das Product aus Alkohol umkrystallisiren.

Der Uebergang der Oelsäure in Elaïdinsäure, ohne dass die Substanz ihre Zusammensetzung oder ihr Atomgewicht verändert, ist ein zu isolirt dastehendes Factum, um jetzt schon eine genügende Erklärung davon geben zu können; es ist jedoch wahrscheinlich, dass sie die Folge einer chemischen Einwirkung der salpetrigen Säure auf einen sehr kleinen Theil der organischen Substanz ist, deren Molekularerschütterung auf die übrige Oelsäure übertragen wird. Gottlieb und vor ihm Pelouze und Boudet haben wenigstens in dem Product

der Reaction die Gegenwart einer kleinen Menge Ammoniak und eines öligen, indifferenten Körpers, der ohne Zweifel auf Kosten der salpetrigen Säure und der Oelsäure gebildet worden ist, beobachtet.

§ 1248. Die Elaïdinsäure schmilzt bei 44° und 45°. Sie löst sich leicht in Alkohol auf und scheidet sich aus der concentrirten Lösung in schönen perlmutterglänzenden, der Benzoësäure sehr ähnlichen Schuppen ab; sie löst sich gleichfalls in Aether. Die Lösungen reagiren sauer.

Die Analyse der Elaïdinsäure gab folgende Resultate:

	Laurent.		*Meyer.*		*Gottlieb.*	*Theorie.*
Kohlenstoff	76,4	76,7	76,5	76,6	76,49	76,59
Wasserstoff	12,1	12,1	12,1	12,4	12,18	12,06
Sauerstoff	11,5	11,2	11,4	11,0	11,33	11,35
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,00	100,00.

Wenn man Elaïdinsäure lange Zeit auf 65° erhält, so absorbirt sie viel Sauerstoff und nimmt einen sehr unangenehmen ranzigen Geruch an; sie wird dabei flüssig und lässt sich durch salpetrige Säure nicht mehr in den festen Zustand überführen. Diese Oxydation geht aber bei Weitem nicht so schnell als bei der Oelsäure vor sich.

Bei der Destillation der Elaïdinsäure geht ein grosser Theil unverändert über.

Beim Behandeln mit schmelzendem Kali verwandelt sie sich, ebenso wie die Oelsäure, unter Wasserstoffentwicklung, in essigsaures und palmitinsaures Kali.

§ 1249. Oleïn und Elaïdin. Die unter dem Namen *Oleïn* bekannte Substanz tritt in die Zusammensetzung vieler Fette, namentlich der Oele, deren flüssigen Theil sie ausmacht, ein; sie enthält gewöhnlich eine grosse Menge von Stearin und Margarin gelöst. Die trocknenden Oele enthalten kein Oleïn.

Zur Extraction des Oleïns sind mehrere Methoden empfohlen worden; sie geben aber sämmtlich kein chemisch reines Product.

Nach Chevreul kocht man Menschenfett, Schweinefett, Gänsefett, Rinder- oder Hammeltalg mit siedendem Alkohol, lässt die Flüssigkeit 24 Stunden lang stehen, filtrirt sie sodann und dampft sie etwas ab. Darauf setzt man Wasser hinzu, wodurch sich das Oleïn aus der Lösung abscheidet. Dieses Oleïn wird in die Kälte gebracht und durch Pressen der flüssige Theil von dem festen getrennt. Man erhält so ein Oleïn, welches bei 0° nicht erstarrt.

Man kann auch Olivenöl oder Mandelöl mit kaltem Alkohol schütteln und die filtrirte Lösung abdampfen; dieses Verfahren liefert aber auch nur unreines Oleïn.

Péclet [1]) gründet eine Darstellungsmethode auf die Eigenschaft des Stearins, auf kaltem Wege durch starke Laugen verseift zu werden, — eine Eigenschaft, welche das Oleïn nicht besitzt: man giesst auf das Oel eine concentrirte Natronlösung, schüttelt um und erhitzt etwas, um das Oleïn von der Stearinseife abzuscheiden, giesst hierauf die Flüssigkeit durch Leinwand und trennt endlich durch Decantation das Oleïn von der überschüssigen alkalischen Flüssigkeit. Dieses Verfahren gelingt mit allen Oelen, ausgenommen mit ranzigen und solchen, die durch Wärme verändert worden sind.

Da das aus verschiedenen Fettsubstanzen dargestellte Oleïn nicht vollkommen rein ist, so besitzt es auch keine constanten Eigenschaften; es ist jedoch immer farblos, geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether und von 0,90—0,92 spec. Gew. Es brennt mit stark leuchtender Flamme.

Die genaue Zusammensetzung des Oleïn ist nicht bekannt; wahrscheinlich enthält es die Elemente der Oelsäure und des Glycerins minus Wasser. Denn wenn man das Oleïn mit Kalilauge erhitzt, so zersetzt es sich in Glycerin und ölsaures Kali. Nach der mehr oder weniger vollständigen Reinigung des Oleïns enthält letzteres Salz immer veränderliche Mengen fremder Salze, namentlich von stearinsaurem Kali.

Bei der trocknen Destillation giebt das Oleïn ausser gasförmigen Producten flüssige Kohlenwasserstoffe, Fettsäure (§ 1185) und Acroleïn (§ 523). Durch diese Reaction kann man das Oleïn in den Fetten nachweisen: wenn man das Product der Destillation des Oleïns mit siedendem Wasser erschöpft, so erhält man eine Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten kleine Nadeln von Fettsäure absetzen.

Das Oleïn oxydirt sich nach und nach an der Luft und liefert dieselben Producte wie die Oelsäure.

Neben dem Einflusse von concentrirter Schwefelsäure spaltet es sich in Sulfoleïnsäure (§ 1255) und in Sulfoglycerinsäure (§ 516).

---

1) Péclet, Ann. de Chim. et de Phys. XXII. p. 330.

Salpetrige Säure macht es fest und führt es in Elaïdin über. Dadurch ist das Oleïn der trocknenden Oele characterisirt.

Chlor und Brom wirken auf das Oleïn ein unter Bildung dicker, gechlorter und gebromter Producte. Lefort[1]) fand in dem gechlorten Oleïn 22,08 pCt. Chlor, und in dem gebromten Oleïn 36,69 pCt. Brom.

§ 1249 a. Nach Berthelot[2]) lässt sich die Oelsäure direct mit dem Glycerin verbinden. Dieser Chemiker benutzte zu seinen Versuchen Oelsäure, die durch zweimaliges Filtriren der käuflichen Oelsäure, Umwandeln derselben in Barytsalz und Umkrystallisiren dieses Salzes aus Alkohol dargestellt worden war.

Das Monoleïn, $C_{42}H_{40}O_8 = C_{36}H_{34}O_4 + C_6H_8O_6 - 2HO$ ist eine ölartige Flüssigkeit, die gegen 15° erstarrt. Sein spec. Gew. = 0,947.

Bei der Analyse gab es:

	Versuch.		Theorie.
Kohlenstoff	71,3	71,5	70,8
Wasserstoff	11,3	11,8	11,3.

Bleioxyd verseift das Monoleïn nur sehr langsam. Alkohol und Essigsäure zersetzen es bei 100° nicht; diese Eigenschaft hat das Monoleïn mit dem natürlichen Oleïn gemein. In der Toricellischen Leere ist es ohne Veränderung flüchtig.

Das Monoleïn bildet sich auch durch doppelte Zersetzung, wenn man ein Gemenge von ölsaurem Aethyloxyd, Glycerin und Salzsäure bei 100° erhitzt.

Das Dioleïn, $C_{78}H_{72}O_{10} = 2C_{36}H_{34}O_4 + C_6H_8O_6 - 4HO$ (Gerhardt; nach Berthelot $C_{78}H_{74}O_{12}$) wird durch 22stündiges Erhitzen des natürlichen Oleïns mit Glycerin bei 100° dargestellt. Sein spec. Gew. = 0,921 bei 21°. Es beginnt bei 15° zu krystallisiren. Bei der Analyse gab es:

	Versuch.	Theorie.
Kohlenstoff	73,5	73,8
Wasserstoff	11,95	11,6.

Das Trioleïn, $C_{114}H_{104}O_{12} = 3C_{36}H_{34}O_4 + C_6H_8O_6 - 6HO$. Man erhält es, indem man das Glycerin bei 100° mit einer

1) Lefort, Journ. de Pharm. (3) XXIV. p. 113.

2) Berthelot, Compt. rend. XXXVII. p. 398.

gleichen Gewichtsmenge Oelsäure erhitzt, nach der Reaction die Oelschicht decantirt, sie mit der 15—20fachen Gewichtsmenge Oelsäure mischt und sie von Neuem mehrere Stunden lang bei 240° erhitzt. Die neutrale Substanz wird mit Aether und Kalk extrahirt, die Lösung mit Thierkohle behandelt, abgedampft und mit dem 8—10fachen Volumen gewöhnlichem Alkohol gemischt, wodurch das Triolein sich ausscheidet. Man sammelt es auf einem Filter und trocknet es im leeren Raume.

Bei 10° und darüber ist es flüssig. An der Luft wird es nach und nach sauer. Es enthält:

	Berthelot.		*Theorie.*
Kohlenstoff	77,6	77,2	77,4
Wasserstoff	12,2	11,5	11,8
Sauerstoff	„	„	10,8
			100,0.

Durch Bleioxyd wird das Triolein nur langsam und schwierig in Oelsäure und in Glycerin zersetzt.

Das natürliche Olein scheint dem Triolein gleich zusammengesetzt zu sein.

§ 1250. Das *Elaïdin* ist mit dem Olein isomer; es wurde von Poutet [1]) entdeckt, der es beim Behandeln von Olivenöl mit einer Lösung von Quecksilber in Salpetersäure erhielt. Boudet zeigte später, dass die Bildung des Elaïdins eine Folge der Einwirkung von salpetriger Säure sei und dass es direct aus dieser Säure dargestellt werden könne.

Rauchende Salpetersäure macht das Olein mit der Zeit ebenfalls fest; ein Ueberschuss von Salpetersäure verhindert aber das Festwerden (siehe § 1247).

Das Olein ist noch nicht vollkommen rein dargestellt worden, eben so wenig erhält man das Elaïdin in einem zur Analyse geeigneten Zustande; namentlich ist das Elaïdin mit Margarin verunreinigt, sowie mit einer öligen Substanz, welche durch Kali rasch gefärbt wird. Meyer empfiehlt das Elaïdin in Aether zu lösen, die Lösung einer Temperatur von 0° auszusetzen und den Absatz mit Aether zu waschen.

---

1) Poutet (1819), Instruction pour reconnaître la falsification de l'huile d'olives; Marseille; Boudet, Ann. de Chim. et de Phys. L. p. 391; Meyer, Ann. der Chem. und Pharm. XXXV. p. 174.

Das so erhaltene Elaïdin ähnelt dem Stearin. Es schmilzt bei 32°, ist fast unlöslich in Alkohol, leicht löslich aber in Aether.

Durch Alkalien wird es verseift und in elaïdinsaures Kali und in Glycerin verwandelt.

Bei der trocknen Destillation giebt das Elaïdin Acroleïn, Elaïdinsäure und Kohlenwasserstoffe.

Metallderivate der Oelsäure. Oelsaure Salze.

§ 1251. Die Oelsäure ist eine einbasische Säure; die neutralen ölsauren Salze enthalten:

$$C_{36}H_{33}MO_4 = C_{36}H_{33}O_3, MO.$$

Man kennt auch saure ölsaure Salze. Die neutralen Salze der Alkalien sind in Wasser löslich; bei Zusatz eines anderen löslichen Salzes, werden sie weniger vollständig aus ihrer wässrigen Lösung gefällt, als die stearinsauren und margarinsauren Salze. Ihre Lösung wird beim Eindampfen zähe und trocknet zu einer gänzlich amorphen Masse ein. Die ölsauren Salze mit überschüssiger Säure sind unlöslich und flüssig.

Die ölsauren Salze lösen sich in der Kälte in wasserfreiem Alkohol und in Aether: dadurch unterscheiden sie sich von den margarin- und stearinsauren Salzen, die sich in diesen Flüssigkeiten nicht lösen.

Die Darstellung der ölsauren Salze im reinen Zustande zeigt, wegen der schnellen Oxydation der Oelsäure bei Zutritt der Luft, einige Schwierigkeiten. Sie gelingt bis zu einem gewissen Grade, indem man den ölsauren Baryt mit dem schwefelsauren Salze der Base, die man mit der Oelsäure verbinden will, behandelt: man verwandelt das Gemenge in ein feines Pulver, giesst darauf Alkohol von 0,833 und digerirt bei gelinder Wärme in einem verschlossenen Gefässe: es bleibt unlöslicher schwefelsaurer Baryt zurück, während sich das ölsaure Salz in dem Alkohol auflöst; letzterer wird in einem Strom Wasserstoffgas überdestillirt.

Oelsaures Ammoniak. Mit wässrigem Ammoniak zusammengebracht, bildet die Oelsäure eine in kaltem Wasser lösliche, gallertartige Masse. Die Lösung dieses Salzes trübt sich in der Siedehitze und verliert Ammoniak.

Oelsaures Kali. α) Das *neutrale Salz*. Wenn man gleiche

Theile Kali und Oelsäure mit Wasser erhitzt, so erhält man eine klebrige Masse, die man durch Auflösen in Alkohol reinigt. Zur Trockne verdampft, giebt die Lösung ein weisses, zerreibliches und geruchloses Salz. An feuchter Luft zerfliesst es. Es löst sich vollständig in 4 Th. Wasser zu einem dicken Syrup; mit einer grösseren Menge Wasser zusammengebracht, zersetzt es sich unter Abscheidung einer aus dem sauren Salze bestehenden gallertartigen Masse.

β) Das *saure Salz*. Es erscheint als gallertartige, in Wasser unlösliche, in Weingeist schon in der Kälte lösliche Masse. Die Lösung reagirt sauer.

Oelsaures Natron. Es wird wie das Kalisalz erhalten. Nach Varrentrapp erhält man es krystallisirt, wenn man seine Lösung in absolutem siedenden Weingeist ruhig stehen lässt. Es ist nicht zerfliesslich. Es löst sich leicht in 10—12 Th. Wasser.

Das durch Zutritt der Luft veränderte Natronsalz der Oelsäure setzt sich in Form einer Gallerte ab.

Oelsaurer Baryt, $C_{36}H_{33}BaO_4$. Die Darstellung dieses Salzes ist schon p. 630 angegeben worden. Es bildet ein krystallinisches, leichtes Pulver, das, wenn es rein ist, bei 100° nicht schmilzt.

Das Barytsalz der bei Zutritt der Luft veränderten Oleïnsäure schmilzt unter 100°.

Oelsaurer Strontian. Pulverförmiges, dem vorigen ähnliches Salz.

Oelsaurer Kalk. Pulverförmiges, bei gelinder Wärme schmelzendes Salz.

Oelsaure Magnesia. Sie bildet weisse, durchsichtige Körner, die zwischen den Fingern weich werden.

Oelsaures Zinkoxyd. Weisses, pulverförmiges, im Wasserbade schmelzendes Salz.

Oelsaures Nickeloxydul. Apfelgrünes Pulver, das sich nur schwierig absetzt.

Oelsaures Kobaltoxydul. Grünlichblaues Pulver.

Oelsaures Chromoxyd. Violetter weicher Niederschlag, der mit der Zeit erhärtet.

Oelsaures Kupferoxyd. Grüner, sehr leicht schmelzender Niederschlag, der bei 100° vollkommen flüssig ist.

Oelsaures Bleioxyd, $C_{36}H_{33}PbO_4$. *α*) Das *neutrale*

Salz. Um dieses Salz darzustellen, löst man reine Oelsäure in absolutem Alkohol, setzt überschüssiges trocknes kohlensaures Natron hinzu und erhitzt gelinde; der in dem Ballon befindliche Alkoholdampf verhindert den Zutritt der Luft. Man lässt sieden, bis die Flüssigkeit deutlich alkalisch geworden ist, bedeckt sodann die Flüssigkeit und lässt erkalten. Die erkaltete Lösung wird mit neutralem essigsaurem Bleioxyd gefällt, schnell filtrirt und der weisse Niederschlag an einem kühlen Orte ausgewaschen. Das im leeren Raume getrocknete ölsaure Bleioxyd ist ein weisses leichtes Pulver, das bei 80° zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt.

In kaltem Aether ist das ölsaure Bleioxyd nur sehr langsam löslich; in der Siedehitze findet dagegen die Lösung sehr schnell statt, wenn man die Flüssigkeit umschüttelt. In Terpentinöl und Naphta ist es gleichfalls löslich; die in der Wärme gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer gallertartigen Masse.

Das Bleisalz der an der Luft veränderten Oelsäure ist zähe.

β) Das *basische Salz.* Man erhält es durch Kochen der Oelsäure mit überschüssigem basisch essigsaurem Bleioxyd. Bei 20° ist es weich, bei 100° fast flüssig.

Oelsaures Silberoxyd. Es ist kaum möglich durch doppelte Zersetzung das ölsaure Silberoxyd darzustellen, da dieses Salz fast sofort reducirt wird.

Metallderivate der Elaïdinsäure. Elaïdinsaure Salze.

§ 1252. Die elaïdinsauren Salze haben dieselbe Zusammensetzung wie die entsprechenden ölsauren Salze. Nur die elaïdinsauren Alkalien sind in Wasser löslich; durch überschüssiges Wasser werden sie zersetzt, wobei saure Salze gefällt werden.

Das elaïdinsaure Ammoniak krystallisirt in Blättchen; es ist in Aether wenig löslich.

Das *Kalisalz* krystallisirt in Blättchen.

Das *Natronsalz* krystallisirt aus Alkohol in sehr breiten glänzenden Blättern; die weingeistige Lösung dieses Salzes wird durch Wasser getrübt, welches ein saures, in kleinen Prismen krystallisirendes Salz abscheidet.

Das *Barytsalz* ist ein weisser, in Wasser, Alkohol und Aether wenig löslicher Niederschlag.

Das *Bleisalz* ist ein weisser Niederschlag.

Das *Silbersalz*, $C_{36}H_{33}AgO_4$ entsteht beim Mengen einer weingeistigen Lösung von elaïdinsaurem Natron mit einer neutralen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd als weisser voluminöser Niederschlag. Einmal getrocknet ist das Silbersalz wenig löslich in Wasser, Alkohol und Aether, während es im frisch gefällten Zustande sich leicht darin auflöst. In wässrigem Ammoniak ist es in der Wärme leicht löslich; beim Erkalten der Lösung setzt es sich zum grössten Theile in kleinen prismatischen Krystallen ab.

Methyl-, Aethyl-... Derivate der Oelsäure. Oelsäureäther [1]).

§ 1253. Oelsaures Methyloxyd, Methyl-Oelsäureäther, $C_{38}H_{36}O_4 = C_{36}H_{33}(C_2H_3)O_4$. Oel von 0,879 spec. Gew. bei 18°. Salpetersaures Quecksilberoxydul verwandelt es in elaïdinsaures Methyloxyd.

Oelsaures Aethyloxyd, Oelsäureäther, $C_{40}H_{38}O_4 = C_{36}H_{33}(C_4H_5)O_4$. Man stellt diesen Aether dar, indem man salzsaures Gas durch eine Auflösung von 1 Th. Oelsäure in ungefähr 3 Th. Alkohol leitet. Das Gemenge erhitzt sich etwas und die Aetherification findet sogleich statt. Nach Verlauf einiger Minuten hat sich aller Oelsäureäther aus der weingeistigen Flüssigkeit abgeschieden, weit eher als der Alkohol mit salzsaurem Gase gesättigt worden ist. Es ist nicht vortheilhaft, das Hindurchleiten bis zu diesem Punkt fortzusetzen, weil sich die Substanz sonst verändern würde.

Dieser Aether lässt sich auch durch ein Gemisch von Schwefelsäure, Alkohol und Oelsäure darstellen.

Er ist farblos, leicht löslich in Alkohol und von 0,871 spec. Gew. bei 18°. Er destillirt nicht unverändert über; bei der Destillation liefert er Alkohol und einen Kohlenwasserstoff, und hinterlässt einen Kohlenrückstand.

Durch 24stündige Digestion mit salpetersaurem Quecksilberoxydul wird er in elaïdinsaures Aethyloxyd übergeführt.

---

1) Laurent, Ann. de Chim. et de Phys. XXXV. p. 298; Varrentrapp, Ann. der Chem. und Pharm. XXXV. p. 206.

Methyl-, Aethyl- ... Derivate der Elaïdinsäure. Elaïdinsäureäther[1]).

§ 1254. Elaïdinsaures Methyloxyd, $C_{38}H_{36}O_4 = C_{36}H_{33}(C_2H_3)O_4$. Man stellt es ebenso wie den Elaïdinsäureäther entweder vermittelst elaïdinsauren Natrons, Holzgeist und Schwefelsäure, oder durch Ersetzung des Natronsalzes durch Elaïdinsäure dar. Es ist ölartig; sein spec. Gew. = 0,872 bei 18°.

Elaïdinsaures Aethyloxyd, Elaïdinsäureäther, $C_{40}H_{38}O_4 = C_{36}H_{33}(C_4H_5)O_4$. Man erhält ihn durch Sieden eines Gemenges von 2 Th. Elaïdinsäure, 1 Th. Schwefelsäure und 4 Th. Alkohol; das Sieden wird einige Stunden lang fortgesetzt und der überdestillirte Alkohol von Zeit zu Zeit cohobirt.

Der Elaïdinsäureäther bildet sich auch, wenn man eine weingeistige Lösung von Elaïdinsäure mit salzsaurem Gase sättigt.

Er ist ölartig, farblos, in der Kälte ohne Geruch und von 0,868 spec. Gew. bei 18°; in Wasser ist er unlöslich. Alkohol löst ungefähr den achten Theil seines Volumens auf; Aether löst ihn in allen Verhältnissen. Er beginnt bei etwas über 310° zu sieden und destillirt unverändert über (Laurent; nach Meyer wird er in der Wärme zersetzt).

Durch weingeistige Lösungen der Alkalien wird er in elaïdinsaures Alkali verwandelt.

Schwefelsäurederivate der Oelsäure.

§ 1255. Sulfoleïnsäure[2]), Oleïnschwefelsäure. Sie bildet sich neben anderen Producten bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das Oel der fetten Oele.

Beim Behandeln von Olivenöl mit der halben Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure, wobei, um Erwärmung zu vermeiden, das Gefäss, in welchem man operirt, mit einem Frostgemisch umgeben werden muss, erhält man eine klebrige, nur wenig gefärbte Masse. Um die Reaction zu vervollständigen, ist es nothwendig, das Oel mit

---

1) Laurent, Ann. de Chim. et de Phys. XXXV. p. 296; Meyer, Ann. der Chem. und Pharm. XXXV. p. 186.

2) Frémy, Ann. de Chim. et de Phys. LXV. p. 113.

der Schwefelsäure 24 Stunden lang in Berührung zu lassen. Das so erhaltene Product besteht nach Frémy aus einem Gemenge von Sulfoglycerinsäure (§ 516), Sulfoleïnsäure und Sulfomargarinsäure (§ 1280). Diese drei Säuren sind löslich in Wasser, die beiden letzteren sind aber gänzlich unlöslich in der schwefelsauren Flüssigkeit. Behandelt man die ölartige Masse mit dem doppelten Volumen Wasser, so scheidet sich auf der Oberfläche Sulfoleïnsäure und Sulfomargarinsäure in Gestalt eines Syrups ab. Man hebt diesen Syrup ab und wäscht ihn mit etwas Wasser, um die darin enthaltene Schwefelsäure zu entfernen.

Die Sulfoleïnsäure und die Sulfomargarinsäure sind in reinem Wasser und in Alkohol auflöslich; sie scheinen nicht leicht zu krystallisiren. Die wässrige Lösung besitzt einen anfangs ölartigen, hintennach sehr bitteren Geschmack. Sie bilden mit Kali, Natron und Ammoniak in Wasser und Alkohol lösliche Salze; die übrigen Salze sind unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol.

Bis jetzt ist die Trennung beider Säuren noch nicht ausgeführt und daher ihre Zusammensetzung noch nicht ermittelt worden.

Beide Säuren zersetzen sich übrigens mit Wasser zusammengebracht vollständig. Nach Frémy verwandelt sich die Sulfoleïnsäure durch kaltes Wasser in *Metroleïnsäure*, und wenn man die Sulfoleïnsäure kochen lässt, sobald sich keine Metroleïnsäure mehr absetzt, so erhält man die *Hydroleïnsäure* (§ 1246).

Die Sulfomargarinsäure erleidet eine ähnliche Zersetzung.

Gechlorte und gebromte Derivate der Oleinsäure[1]).

§ 1256. Chlorölsäure, $C_{36}H_{32}Cl_2O_4$. Sie bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf Oelsäure. Sie ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, ist braungefärbt und reagirt sauer. Ihr spec. Gew. = 1,082 bei 7,9°. Sie beginnt bei 190° zu sieden.

Bromölsäure, $C_{36}H_{32}Br_2O_4$. Sie besitzt ziemlich dieselbe Consistenz wie die Chlorölsäure, ist aber weit dunkler gefärbt. Ihr spec. Gew. = 1,272 bei 7,5°. Sie siedet bei 200° und reagirt sauer.

---

1) Lefort (1853), Journ. de Pharm. (3) XXIV. p. 113; Journ. für prakt. Chem. LVIII. p. 139; Liebig und Kopp's Jahresber. 1853 p. 523.

Anhang.

Die Oelsäure der trocknenden Oele.

§ 1256a. Die trocknenden fetten Oele enthalten ein Glycerid, das die Eigenschaft besitzt, bei Zutritt der Luft schnell zu verharzen; es unterscheidet sich von dem Oleïn der nicht trocknenden (schmierigen) Oele dadurch, dass es, mit Untersalpetersäure zusammengebracht, nicht in festes Elaïdin übergeht. Das Oleïn des Leinöles zeigt ein solches Verhalten; bei der Verseifung giebt es eine fette Säure, die sich durch ihre Zusammensetzung gänzlich von der eben beschriebenen Oelsäure unterscheidet und *Leinölsäure* genannt worden ist.

Um letztere Säure [1]) zu gewinnen, verseift man das Leinöl mit Wasser und Bleiglätte, löst die erhaltene, hellgraue, schmierige Masse in Aether, der das margarinsaure Bleioxyd ungelöst zurücklässt, zerlegt die Lösung durch Schwefelwasserstoff und dampft den Aether so schnell als möglich von der darin gelösten Leinölsäure ab.

Man erhält so ein hellgelbes, sehr dünnflüssiges, geruchloses Liquidum, das der gewöhnlichen Oelsäure vollkommen gleicht. Es enthält:

	Sacc.		Theorie.
Kohlenstoff	75,46	75,56	75,51
Wasserstoff	10,64	10,65	10,65
Sauerstoff	13,90	13,79	13,84
	100,00	100,00	100,00.

Sacc deducirt aus diesen Zahlen die Formel $C_{46} H_{19} O_6$, die nicht wohl angenommen werden kann, da die Controle dieser Formel durch Bestimmung des Atomgewichtes fehlt.

Mit Salpetersäure behandelt, wird die Leinölsäure unter beträchtlichem Aufblähen verharzt; die Mutterlaugen enthalten Korksäure. Das dabei sich bildende schmierige Harz wird durch fortgesetzte Einwirkung der Salpetersäure in Korksäure verwandelt.

Die Zusammensetzung der leinölsauren Salze ist nicht bekannt.

Das *Bleisalz* ist, wie schon gesagt, in Aether löslich. Die Lösung verharzt sich beim Abdampfen des Aethers schnell: es setzt

---

1) Sacc, Ann. der Chem. und Pharm. LI. p. 213.

sich ein weisses Pulver ab, während ein gallertartiges Salz obenauf schwimmt, dessen Geruch an Leinöl erinnert. Streicht man die ätherische Lösung des Salzes auf Holz, so bildet sich keine biegsame Firnissdecke wie bei dem Leinöl[1]), sondern der Ueberzug springt nach dem Trocknen wie Gummi in Schuppen ab; dies soll nach Sacc beweisen, dass die Oelfirnisse dem Margarin oder der Margarinsäure ihre Geschmeidigkeit nach dem Trocknen verdanken.

---

1) Es enthält Margarin. Siehe §. 1279.

Siebenzehnte Reihe.

§ 1257. Zwischen der Palmitinsäurereihe und der Stearinsäurereihe befindet sich eine Reihe, deren Stammsäure $C_{34}H_{34}O_4$ enthält. Diese Zusammensetzung wird von den meisten Chemikern der Margarinsäure zugeschrieben. Demzufolge hätten wir eine Margarinsäurereihe zu unterscheiden, welche die beiden Gruppen:

I. die *Cetylgruppe*,
II. die *Margarinsäuregruppe*

umfasst. Die Cetylgruppe ist homolog mit der Methyl-, Aethyl-, Amylgruppe etc., die Margarinsäuregruppe mit der Ameisensäure-, Essigsäure-, Propionsäuregruppe etc.

I. *Die Cetylgruppe.*

§ 1258. Die Cetylverbindungen enthalten eben so wie ihre Homologen, die Methyl-, Aethyl-, Amylverbindungen etc. ein aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehendes Radikal $C_{32}H_{33}$ (*Cetyl*), welches den Wasserstoff in den Typen Metall, Oxyd, Chlorür, Ammoniak etc. ersetzt. Man kennt bis jetzt folgende Glieder:

Ceten $C_{32}H_{32}$,

Cetyloxydhydrat $C_{32}H_{34}O_2 = \left.\begin{matrix} C_{32}H_{33}O \\ HO \end{matrix}\right\}$,

Cetyloxyd $C_{64}H_{66}O_2 = \left.\begin{matrix} C_{32}H_{33}O \\ C_{32}H_{33}O \end{matrix}\right\}$,

Cetylsulfhydrat $C_{32}H_{34}S_2 = \left.\begin{matrix} C_{32}H_{33}S \\ HS \end{matrix}\right\}$,

Cetylsulfuret $C_{64}H_{66}S_2 = \left.\begin{matrix} C_{32}H_{33}S \\ C_{32}H_{33}S \end{matrix}\right\}$,

Cetyl-Schwefelsäure $C_{32}H_{34}S_2O_8 = \left.\begin{matrix} C_{32}H_{33}O \\ HO \end{matrix}\right\} S_2O_6$,

Cetylchlorür $C_{32}H_{33}Cl = \left.\begin{matrix} C_{32}H_{33} \\ Cl \end{matrix}\right\}$,

Cetylbromür $C_{32}H_{33}Br = \left.\begin{matrix} C_{32}H_{33} \\ Br \end{matrix}\right\}$,

Cetyljodür $C_{32}H_{33}J = \left.\begin{matrix} C_{32}H_{33} \\ J \end{matrix}\right\}$,

Tricetylamin $C_{96}H_{99}N = N\left\{\begin{matrix} C_{32}H_{33} \\ C_{32}H_{33} \\ C_{32}H_{33} \end{matrix}\right.$.

Die Cetylverbindungen verwandeln sich durch Oxydation in Palmitinsäure.

Ceten[1]).

Synon.: Aethalol.

Zusammensetzung: $C_{32}H_{32}$.

§ 1259. Um diese Verbindung darzustellen, destillirt man wiederholt Aethal mit wasserfreier Phosphorsäure. Man kann auch einfach Cetin destilliren und das Product mit Kali behandeln, wodurch die bei der Destillation übergegangenen fetten Säuren verseift werden, während das Ceten obenauf schwimmt.

Das Ceten ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit. Es siedet gegen 275° und destillirt unverändert über; seine Dampfdichte beträgt 8,007.

Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Es ist geschmacklos. Angezündet brennt es ebenso wie die fetten Oele, mit sehr reiner weisser Flamme.

Bei der trocknen Destillation der aethyl-schwefelsauren Salze (§ 804; Bd. II. p. 325) erhält man eine ölartige Substanz (*süsses oder schweres Weinöl*), aus welcher Wasser einen flüssigen Kohlenwasserstoff (*leichtes Weinöl*) abscheidet, dessen Siedepunkt dem des Cetens ziemlich gleich ist; setzt man denselben einer starken

1) Dumas und Péligot (1836), Ann. de Chim. et de Phys. LXII p. 4; Journ. für prakt. Chem. VII. p. 449; IX. p. 285; L. Smith, Ann. der Chem. und Pharm. XLII. p. 241.

Kälte aus, so scheiden sich Krystalle (*Weinölstearopten*) ab, welche eben so zusammengesetzt sind.

Cetyloxydhydrat.

Synon.: Cetylalkohol, Aethal.

Zusammensetzung: $C_{32} H_{34} O_2 = C_{32} H_{33} O, HO$.

§ 1260. Dieser Körper[1]) bildet sich bei der Verseifung des Walrathes oder vielmehr des *Cetins*, einer festen Substanz, aus welcher zum grössten Theile der Walrath besteht; das zur Verseifung dienende Alkali nimmt eine oder mehrere fette Säuren auf, während das Aethal frei wird. Diese Reaction ist der zu vergleichen, durch welche beim Behandeln eines Aethyläthers mit einem Alkali Alkohol sich bildet: das Cetin besteht nämlich zum grössten Theile aus palmitinsaurem Cetyloxyd, welches durch doppelte Zersetzung Cetylalkohol und palmitinsaures Alkali bildet.

Nach Chevreul stellt man das Aethal auf folgende Weise dar: Man digerirt gleiche Gewichtstheile Walrath und Kalihydrat mit 2 Th. Wasser bei 50 — 90° mehrere Tage lang, verdünnt die so erhaltene Seife mit Wasser und zersetzt sie durch Weinsäure. Die ausgeschiedene Fettsubstanz wird in der Wärme mit Barytwasser neutralisirt, und daraus das Aethal vermittelst kalten Alkohols oder Aethers extrahirt. Aus der weingeistigen oder ätherischen Lösung setzt sich das Aethal beim Verdampfen ab.

Dumas und Péligot finden es vortheilhafter, den Walrath mit festem Kali zu verseifen und die fetten Säuren in Kalkseifen zu verwandeln. Man lässt 2 Th. Walrath schmelzen und setzt nach und nach, unter fortwährendem Umrühren 1 Th. Kalihydrat in kleinen Stückchen hinzu: die Verbindung findet schnell unter Wärmeentwickelung statt. Sobald sie gebildet scheint und durch die entstandenen Seifen die Masse gänzlich erstarrt ist, behandelt man mit Wasser und sodann mit überschüssiger Salzsäure. Das Aethal und die

---

1) Chevreul (1823), Recherches sur les corps gras p. 171; Dumas und Péligot, a. a. O.; Smith, a. a. O.; Heintz, Poggend. Ann. LXXXIV. p. 232; LXXXVII. p. 553; XCII. p. 588; XCIII. p. 519; Journ. für prakt. Chem. LXIII. p. 364. Der Name *Aethal* rührt her von *Ae*ther und *Al*kohol.

frei gewordenen Säuren bilden durch die Wärme auf der Oberfläche eine Oelschicht, die man abgiesst; eine zweite auf die nämliche Weise ausgeführte Verseifung ist erforderlich, um die kleine Menge Walrath, die noch vorhanden ist, zu zersetzen. Die fetten Säuren werden von Neuem durch Salzsäure abgeschieden und darauf vermittelst gelöschten Kalkes verseift; dadurch erhält man mit Aethal gemischte Kalkseifen: Alkohol zieht daraus das Aethal aus, welches, nachdem der Alkohol abgeschieden worden ist, mit Aether aufgenommen wird. Dadurch erhält man es rein. Heintz kocht den Walrath mit weingeistiger Kalilösung, fällt die Flüssigkeit mit wässriger concentrirter Chlorbaryumlösung und behandelt den Barytniederschlag mit Alkohol, welcher das Aethal auflöst. Da der Alkohol aber auch eine kleine Menge von Barytsalzen löst, so destillirt man die weingeistige Flüssigkeit und zieht aus dem Rückstand das Aethal mittelst Aether aus. Zuletzt reinigt man es durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether.

§ 1261. Das Aethal ist eine weisse, feste, krystallinische Masse, die über 48° schmilzt und bei 48° erstarrt (Chevreul). Nach Heintz schmilzt es auf Wasser bei 50°; wenn es erstarrt, zeigt das Thermometer 51,5°; für sich allein geschmolzen, erstarrt es bei 49 oder 49,5°. Beim langsamen Erkalten krystallisirt es in glänzenden Schuppen. Aus einer siedend bereiteten alkoholischen Lösung setzt es sich krystallinisch ab. Es ist geruch- und geschmacklos, destillirt unverändert und geht selbst mit den Wasserdämpfen über. Es ist unlöslich in Wasser und mischt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether.

Die Analyse des Aethals gab folgende Resultate:

	Chevreul.	*Dumas u. Péligot.*	*Stenhouse.*	*Heintz.*	$C_{32}H_{34}O_2$.
Kohlenstoff	78,68	78,10	78,22	79,27	79,34
Wasserstoff	13,95	14,24	13,96	14,06	14,05
Sauerstoff	7,37	7,66	7,82	6,67	6,61
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Das Aethal entwickelt beim Erhitzen mit Bleiglätte kein Wasser.

Wässerige Alkalien lösen es nicht auf. Mit Kali-Kalk bei höherer Temperatur erhitzt, entwickelt sich Wasserstoff, und es bildet sich

ein Kalisalz, welches palmitinsaures Salz (aethalsaures, Dumas und Stas[1]) zu sein scheint:

$$\underbrace{C_{32}H_{34}O_2}_{\text{Cetylalkohol.}} + KO, HO = \underbrace{C_{32}H_{31}KO_4}_{\text{Palmitinsaures Kali.}} + 2\,H_2.$$

Unter gleichzeitiger Einwirkung von Kali und Schwefelkohlenstoff verwandelt sich das Aethal in cetyl-disulfokohlensaures Kali (§ 111).

Mit wasserfreier Phosphorsäure behandelt, spaltet sich das Aethal in der Wärme in Ceten und in Wasser:

$$\underbrace{C_{32}H_{34}O_2}_{\text{Cetylalkohol.}} = \underbrace{C_{32}H_{32}}_{\text{Ceten.}} + 2\,HO.$$

Bei der Destillation mit Phosphorsuperchlorid, bildet sich Cetylchlorür (§ 1270), Phosphoroxychlorür und Salzsäure:

$$\underbrace{C_{32}H_{34}O_2}_{\text{Cetylalkohol.}} + PCl_5 = \underbrace{C_{32}H_{33}Cl}_{\text{Cetylchlorür.}} + PO_2Cl_3 + HCl.$$

Das Aethal löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter Bildung von Cetyl-Schwefelsäure (§ 1269).

Löst man Phosphor in geschmolzenem Aethal und bringt Jod in das Gemenge, so erhält man neben anderen Producten auch Cetyljodür (§ 1272).

§ 1262. Walrath[2]). In besonderen Höhlen im Kopfe des

1) Dumas u. Stas, Ann. de Chim. et de Phys. (3) LXXIII. p. 124.

Nach Heintz ist das Aethal ein Gemenge der beiden Alkohole $C_{32}H_{34}O_2$ und $C_{36}H_{38}O_2$. Er gründet sich darauf, dass die Aethalsäure von Dumas und Stas gleichfalls ein Gemenge zweier Säuren (der Stearinsäure und Palmitinsäure) sei. Man kann sich davon überzeugen, sagt Heintz, dass man diese Aethalsäure in siedendem Alkohol löst und zu der Lösung eine wässrige, concentrirte und siedende Lösung von essigsaurem Baryt (1/7 vom Gewicht der Aethalsäure) setzt; der Barytniederschlag wird abfiltrirt, gut ausgepresst und durch Salzsäure zersetzt; man erhält so eine fette Säure, deren Schmelzpunkt über 55° liegt, während die in Alkohol aufgelöst gebliebene Säure unter 55° schmilzt. Bei einem Versuch fand Heintz für die Schmelzpunkte beider Säuren 57,5° und 54°. Als er vorstehende Operation mit der weniger leicht schmelzbaren Säure wiederholte, erhielt Heintz ein Barytsalz, dessen Säure bei 61,3° und selbst nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 64,5° schmolz; er glaubt, dass dies noch unreine Stearinsäure war. Die anderen Säureantheile spalteten sich bei wiederholtem Umkrystallisiren in Stearinsäure und Palmitinsäure.

2) Chevreul, Recherches sur les corps gras p. 171; Smith, Ann. der Chemie und Pharm. XLII. p. 247; Stenhouse, Journ. für prakt. Chem. XXVII.

Physeter macrocephalus, *Ph. Tursio*, *Ph. microps*, *Ph. Orthodon* und *Delphinus edentulus* findet sich in Walrathöl[1]) aufgelöst, eine eigenthümliche weisse Substanz, die unter dem Namen *Walrath* (Wallrath) oder *Sperma ceti* bekannt ist. Sie besteht zum grössten Theile aus einem krystallisirbaren Körper, dem *Cetin*.

Um letzteres rein zu erhalten, behandelt man gepulverten Walrath mit Alkohol, um die öligen Theile zu entfernen; sodann lässt man den Rückstand aus siedendem absolutem Alkohol krystallisiren. Es setzt sich in perlmutterglänzenden, geschmack- und geruchlosen Blättchen ab, die bei 49° schmelzen und beim Erkalten zu einer strahligen Masse erstarren.

100 Th. siedenden Alkohols von 0,821 lösen 2,5 Th. auf, welche beim Erkalten zum grössten Theile wieder ausgeschieden werden; absoluter Alkohol und Aether lösen mehr auf; eben so verhält es sich mit Terpentinöl und den fetten Oelen.

Bei 360° und bei Abschluss der Luft verflüchtigt sich das Cetin unverändert; wenn man aber grössere Mengen rasch destillirt, so zersetzt es sich vollständig in eine feste fette Säure (Palmitinsäure) und in einen flüssigen Kohlenwasserstoff (Ceten). Neben diesen Körpern bilden sich auch secundäre Producte wie Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd und ölbildendes Gas. Diese Producte erscheinen erst gegen das Ende der Operation und rühren augenscheinlich von einer Zersetzung der Hauptproducte her.

Nach Smith und Stenhouse's Analysen ist das Cetin palmitinsaures Cetyloxyd, $C_{64} H_{64} O_4 = C_{32} H_{31} (C_{32} H_{33}) O_4$.

	Smith.	Stenhouse.	Theorie.
Kohlenstoff	79,71	78,66	80,00
Wasserstoff	13,30	13,21	13,33
Sauerstoff	6,99	8,13	6,67
	100,00	100,00	100,00.

Heintz[2]), dem wir neuere und umfassende Untersuchungen über

---

p. 253; Radcliff, Ann. de Chim. et de Phys. (3) VI. p. 50; Hofstädter (1854), Ann. der Chemie und Pharm. XCI. p. 177.

1) Das Walrathöl enthält nach Hofstädter (a. a. O.) eine eigenthümliche Oelsäure, *Physetölsäure* $C_{32} H_{30} O_4$, eine kleine Menge einer festen, fetten Säure, Valeriansäure und Glycerin.

2) Heintz, Poggend. Ann. LXXXIV. p. 232; LXXXVII. p. 21, 267; Journ. für prakt. Chem. LIII. p. 443; LVII. p. 30; Pharm. Centralbl. 1851 p. 645; 1852

das Cetin verdanken, nimmt an, dass das Cetin keine reine chemische Substanz sei; dieser Chemiker schied durch wiederholte Krystallisationen des Walrathes aus Aether eine kleine Menge eines Körpers aus, dessen Schmelzpunkt bei 53,5° lag; dieser Körper besass von dem Cetin verschiedene Eigenschaften und enthielt:

	Versuch.
Kohlenstoff	80,03
Wasserstoff	13,25
Sauerstoff	6,72
	100,00

§ 1263. Die Salpetersäure greift das Cetin langsam unter Entwickelung von rothen Dämpfen an; unterhält man die Reaction mehrere Tage lang, so erhält man eine schmierige Masse, die wie ranzige Butter riecht und die endlich ganz verschwindet. Es bilden sich dabei die nämlichen Säuren (Oenanthylsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure etc.), die man bei Anwendung von Talg, Wachs und im Allgemeinen von Fettsubstanzen erhält.

Das Cetin wird durch wässriges siedendes Kali nur langsam verseift. Behandelt man das Cetin mit dem sechsten oder achten Theil seines Gewichtes Kalihydrat, das in Alkohol gelöst ist, so bildet sich Aethal und ein Kalisalz, welche beide in der weingeistigen Flüssigkeit gelöst bleiben.

Ueber die Natur der fetten Säure, die in dem beim Verseifen des Cetins erhaltenen Kalisalze enthalten ist, sind die Chemiker nicht in Einklang. Chevreul, der zuerst den Walrath verseift und daraus das Aethal dargestellt hat, nimmt an, dass das Kalisalz Margarinsäure und Oelsäure enthalte. Smith läugnet die Gegenwart beider Säuren und nimmt an, dass sich nur Palmitinsäure (Aethalsäure) bilde. Nach Heintz endlich giebt das Cetin ein Gemenge von Stearinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure, Cocinsäure und Cetinsäure (§ 1230).

Letzterer Chemiker verfährt zur Trennung der Säuren auf folgende Weise: Man fällt den mit weingeistiger Kalilösung gekochten Walrath mit Chlorbaryum, erschöpft den Barytniederschlag mit Alkohol, um daraus das Aethal auszuziehen, wäscht ihn und kocht ihn

p. 583; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1851 p. 446; 1852 p. 503; Lehrb. der Zoochemie p. 477 und 1079; (1854) Poggend. Ann. XCII. p. 588; XCIII. p. 519; Journ. für prakt. Chem. LXIII. p. 162 und 364.

mit verdünnter Salzsäure; die obenauf schwimmenden fetten Säuren werden getrennt, mit siedendem Wasser gewaschen, sodann in einer kleinen Menge siedenden Alkohols gelöst, und die erkaltete Lösung einige Zeit lang stehen gelassen; der so erhaltene Absatz wird stark ausgepresst und diese Operationen ein bis zweimal wiederholt. Diese Behandlung bezweckt die approximative Trennung der in Alkohol leicht löslichen Säuren von den darin wieder leicht löslichen. Heintz behandelt sodann einen jeden dieser Theile mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Baryt in solcher Menge, dass nur ein Theil der fetten Säure sich mit dem Baryt verbinden kann; er trennt das beim Erkalten sich absetzende Barytsalz vermittelst eines Filters und zersetzt es durch Salzsäure; darauf fällt er durch neuen essigsauren Baryt die Mutterlauge, aus der das vorstehende Salz sich abgesetzt hat, und zersetzt auch diesen Niederschlag durch Salzsäure. Heintz löst endlich die ausgeschiedenen fetten Säuren wieder auf, und fährt fort, mittelst essigsauren Baryts fractionirt zu fällen, bis die Schmelzpunkte der verschiedenen Producte constant geworden sind.

Mit rohem, nicht durch Umkrystallisiren gereinigten Walrath erhält Heintz auch Oelsäure; gereinigtes Cetin gab aber diese Säure nicht.

Metallderivate des Cetylalkohols.

§ 1264. Kalium-Cetylalkohol, Cetyloxyd-Kali wird vermittelst Kali und Cetylalkohol dargestellt.

Natrium-Cetylalkohol[1]), Cetyloxyd-Natron, wird vermittelst Natrium und Cetylalkohol erhalten. Bei 100° ist die Reaction vollständig. Die Verbindung ist fest und gelblichgrau; sie beginnt bei 100° zu schmelzen; bei 110° ist sie vollkommen flüssig und klar. Durch siedendes Wasser wird sie nicht verändert, von Salzsäure aber unter Abscheidung von Cetylalkohol zersetzt. Cetyljodür und Cetyloxyd-Natron wirken bei 110° auf einander ein; es bildet sich Jodnatrium und Cetyloxyd:

---

1) Fridau, Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIII. p. 20; Journ. für prakt. Chem. LVII. p. 457; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1852 p. 609.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_{32}H_{33} \\ J \end{matrix}\right\}}_{\text{Cetyljodür.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{32}H_{33}O \\ NaO \end{matrix}\right\}}_{\text{Cetyloxyd-Natron.}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} Na \\ J \end{matrix}\right\}}_{\text{Jodnatrium.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{32}H_{33}O \\ C_{32}H_{33}O \end{matrix}\right\}}_{\text{Cetyloxyd.}}.$$

Jodwasserstoffsaures Anilin wirkt auf das Cetyloxyd-Natron bei 120° ein und bildet Jodnatrium und einen Körper, der weniger schmelzbar ist und sich in Alkohol leichter löst als das Aethal.

Cetyloxyd.

Syn.: Cetyläther.

Zusammensetzung: $C_{64}H_{66}O_2 = C_{32}H_{33}O, C_{32}H_{33}O$.

§ 1265. Beim Behandeln von Cetyljodür mit Cetyloxyd-Natron bei 110° scheidet sich Jodnatrium aus und man erhält Cetyloxyd [1]). Man zieht das Product mit siedendem Wasser aus und krystallisirt es aus Aether oder Alkohol um.

Das Cetyloxyd krystallisirt in glänzenden, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Aether löslichen Blättchen. Es schmilzt bei 55° und erstarrt bei nahe 54° zu einer grossstrahligen Masse.

Die Analyse des Cetyloxydes gab:

	Fridau.		*Theorie.*
Kohlenstoff	82,01	82,04	82,40
Wasserstoff	14,31	14,16	14,17.

Durch siedende Salzsäure oder Salpetersäure wird das Cetyloxyd nicht zerstört, durch Schwefelsäure dagegen zersetzt.

Bei etwa 300° destillirt es fast unverändert über, wobei sich ein Fettgeruch zeigt.

Cetylsulfurete.

§ 1266. Man kennt zwei Verbindungen des Cetyls mit dem Schwefel [2]):

1) Fridau (1852), a. a. O.
2) Fridau (1852), a. a. O.

Cetylsulfhydrat $C_{32}H_{34}S_2 = \left.\begin{matrix} C_{32}H_{33}S \\ HS \end{matrix}\right\}$,

Cetylsulfuret $C_{64}H_{66}S_2 = \left.\begin{matrix} C_{32}H_{33}S \\ C_{32}H_{33}S \end{matrix}\right\}$.

§ 1267. Cetylsulfhydrat, Cetylmercaptan, $C_{32}H_{34}S_2$. Man erhält es durch Einwirkenlassen weingeistiger Lösungen von Cetylchlorür und Kaliumsulfhydrat. Man erhält ein Gemenge von Cetylsulfhydrat mit Cetylsulfür. Um beide zu trennen, wird die Masse zuerst mit Wasser abgewaschen und darin umgeschmolzen, sodann in Alkohol gelöst, darauf mit essigsaurem Bleioxyd und mit Wasser gemengt. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und sodann mit Aether behandelt. Das Sulfür bleibt zurück, während das Sulfhydrat sich löst und durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann.

Das Cetylsulfhydrat bildet leichte, glänzende, krystallinische Blättchen. Es schmilzt bei 50,5° und erstarrt über 44°; beim Erkalten bildet es dendritische Krystalle. Es zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das Cetylsulfür. Beim Kochen mit Wasser zeigt sich ein eigenthümlicher Geruch.

Es enthält:

	Fridau.		*Theorie.*
Kohlenstoff	74,55	74,45	74,42
Wasserstoff	12,92	12,99	13,18
Schwefel	,,	,,	12,40
			100,00.

Die kalte alkoholische Lösung bildet mit der Zeit in alkoholischen Lösungen der Silbersalze und des Quecksilberchlorids weisse Niederschläge. Blei-, Platin- und Goldsalze werden nicht gefällt.

Quecksilberoxyd wirkt selbst bei höherer Temperatur nicht merklich auf das Sulfhydrat ein.

§ 1268. Cetylsulfür, Schwefelcetyl, $C_{64}H_{66}S_2$. Eine weingeistige Lösung von Kaliummonosulfuret wirkt in der Siedehitze auf Cetylchlorür unter Bildung von Cetylsulfür und Chlorkalium, das niedergeschlagen wird, ein. Bei Anwendung von 8—10 Gr. Chlorür erfordert die Zersetzung etwa 4 Stunden. Beim Erkalten erstarrt die obenauf schwimmende ölige Schicht, und es scheidet sich noch etwas Sulfuret aus der Lösung in Flocken aus; die Verbindung wird mit Wasser gewaschen, dann in siedendem Wasser umgeschmolzen, und wenn sie klar schmilzt, aus Alkohol umkrystallisirt, bis sie constant schmilzt und ohne Rückstand verbrennt.

Das Cetylsulfür krystallisirt in leichten silberglänzenden Blättchen. Es schmilzt bei etwa 57,5° und erstarrt bei 54° zu einer blättrigstrahligen Masse, die sich kaum in kältem Alkohol, leicbt in Aether, etwas weniger leicht in siedendem Alkohol löst.

Es enthält:

	Fridau.	*Theorie.*
Kohlenstoff	79,36	79,67
Wasserstoff	13,71	13,69
Schwefel	,,	6,64
		100,00.

Seine weingeistige Lösung giebt mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Bleioxyd einen weissen flockigen Niederschlag; in der Kälte erscheint der Niederschlag erst nach einiger Zeit; wendet man aber beide Flüssigkeiten warm und gesättigt an, so entsteht der Niederschlag sofort. Er ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Cetyl-Schwefelsäure.

Zusammensetzung: $C_{32} H_{34} S_2 O_8 = C_{32} H_{33} O, H O, S_2 O_6$.

§ 1269. In der Kälte wird das Aethal von gewöhnlicher Schwefelsäure nicht angegriffen; beim Erhitzen im Wasserbade und öfteren Umrühren der Masse, verbinden sich beide Körper und es bildet sich die Cetyl-Schwefelsäure [1]).

Löst man das Product in Alkohol und sättigt man die Flüssigkeit durch weingeistige Kalilösung, so bildet sich schwefelsaures Kali, das sich abscheidet, und cetylschwefelsaures Kali, das aufgelöst bleibt, eben so wie das nicht verbundene Aethal. Aus der filtrirten Flüssigkeit scheidet sich beim Abdampfen das Product krystallisirt aus. Man löst es in absolutem Alkohol, um einige Spuren von schwefelsaurem Kali abzuscheiden, dampft sodann den Alkohol ab und lässt ein zweites Mal krystallisiren. Das Product enthält cetylschwefelsaures Kali nebst etwas Aethal, das man vermittelst Aether entfernt.

Das cetylschwefelsaure Kali, $C_{32} H_{33} K S_2 O_8$ krystallisirt in schneeweissen, perlmutterglänzenden Blättchen.

1) Dumas und Péligot (1836), a. a. O.

Cetylchlorür[1]).

Synon.: Salzsaures Ceten.

Zusammensetzung: $C_{32}H_{33}Cl$.

§ 1270. Mischt man in einer Retorte nahezu gleiche Volumen Aethal und Phosphorsuperchlorid, beide in kleine Stückchen, so findet bald lebhafte Reaction statt: beide Körper schmelzen, erhitzen sich bis zum Sieden und es entwickelt sich Salzsäure in reichlicher Menge. Erhitzt man darauf die Retorte, so erhält man Phosphoroxychlorür und endlich Cetylchlorür. Letzteres wird durch nochmalige Destillation über Phosphorsuperchlorid gereinigt; man wäscht es mit siedendem Wasser und trocknet es im leeren Raume bei etwa 120°. Enthielt es noch etwas Salzsäure, so destillirt man es über etwas gelöschten, frisch ausgeglühten Kalk.

Das Cetylchlorür ist leichter als Wasser, schmilzt in siedendem Wasser, löst sich aber darin nicht; in Alkohol und Aether ist es löslich. Beim Destilliren scheint ein kleiner Theil zersetzt zu werden, wobei sich etwas Salzsäure bildet. Durch wässrige Säure und Kalilösung wird es nicht, durch concentrirte Salpetersäure kaum angegriffen.

Es enthält:

	Dumas u. Péligot.	*Theorie.*
Kohlenstoff	73,3	73,7
Wasserstoff	12,2	12,7
Chlor	13,0	13,6
		100,0.

Cetylbromür.

Syn.: Bromwasserstoffsaures Ceten.

Zusammensetzung: $C_{32}H_{33}Br$.

§ 1271. Man erhält es[2]) auf dieselbe Weise wie das Cetyljodür durch Einwirkenlassen von Phosphor und Brom auf Aethal. Das mit Wasser und siedendem Alkohol behandelte Product gleicht vollkommen dem Cetyljodür.

---

1) Dumas und Péligot (1836), a. a. O.

2) Fridau (1852), a. a. O.

Das Cetylbromür ist ein fester weisser Körper, im geschmolzenen Zustande schwerer als Wasser und zeigt dieselbe Löslichkeit wie das Cetyljodür, es schmilzt aber schon bei 15°. Bei höherer Temperatur bräunt es sich unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure.

Es enthält:

	Fridau.	*Theorie.*
Kohlenstoff	62,53	62,96
Wasserstoff	10,86	10,82
Brom	„	26,22.

Cetyljodür.

Syn.: Jodwasserstoffsaures Ceten.

Zusammensetzung: $C_{32} H_{33} J$.

§ 1272. Man erhält diese Verbindung[1]), indem man Phosphor zu geschmolzenem Aethal bringt und sodann in kleinen Quantitäten Jod zusetzt, bis die Substanz sich gefärbt hat und Joddämpfe entweichen. Man operirt in einem Oelbade, dessen Temperatur auf 100 — 120° erhalten wird, und rührt das Gemisch beständig um. Bei der ziemlich complicirten Reaction findet Entwickelung von Jodwasserstoffsäure und phosphoriger Säure statt; bei Anwendung von überschüssigem Jod und Phosphor, bildet sich auch Jodphosphor, den man in der geschmolzenen Substanz krystallisiren sieht. Die Temperatur darf nicht bis auf 160° gesteigert werden. Nach beendigter Reaction decantirt man das ölige Product von den Jodphosphorkrystallen und wäscht es mit Wasser, wobei es erstarrt. Man darf es nicht mit verdünnten Alkalien, selbst nicht mit kohlensauren waschen, weil dadurch das Cetyljodür verändert würde. Endlich krystallisirt man das Product aus siedendem Alkohol um.

Das Cetyljodür krystallisirt beim Erkalten der weingeistigen Lösung in farblosen, in Wasser unlöslichen, in Aether leicht, in siedendem Alkohol leichter als in kaltem löslichen Blättchen, die bei 22° schmelzen und beim Erkalten erstarren. Es verbrennt mit heller Flamme, wobei Jod frei wird.

Es enthält:

1) Fridau (1852), a. a. O.

	Fridau.	*Theorie.*
Kohlenstoff	54,58	54,57
Wasserstoff	9,48	9,38
Jod	,,	36,05
		100,00.

Es destillirt nicht unverändert über. Bei 250° zersetzt es sich plötzlich, wobei Jod- und Jodwasserstoffdämpfe in reichlicher Menge sich entwickeln und ein ölartiger Kohlenwasserstoff frei wird.

Quecksilberoxyd wirkt auf das Cetyljodür bei 200° heftig ein; operirt man in einer Retorte, so sieht man in der Vorlage ein Oel (Ceten), Jodquecksilber und metallisches Quecksilber sich condensiren; der Rückstand enthält einen festen, bei 50° schmelzenden und krystallisirbaren Körper.

Bleioxyd wirkt nur sehr langsam und unvollständig auf Cetyljodür ein; frisch bereitetes und noch feuchtes Silberoxyd aber zersetzt es vollständig zwischen 100 und 150°; man erhält Jodsilber und denselben krystallisirbaren, bei 50° schmelzenden Körper, der dieselbe Zusammensetzung wie der Cetylalkohol zeigt.

Das Ammoniak in wässriger, alkoholischer und ätherischer Lösung greift das Cetyljodür nicht an. Trocknes Ammoniak verwandelt es aber bei 150° in Tricetylamin (§ 1273) und in jodwasserstoffsaures Ammoniak. Das Anilin wirkt auf das Cetyljodür bei nicht sehr hoher Temperatur ein und bildet Cetylphenylamin und Dicetylphenylamin (§ 1452).

Cetyloxyd-Natron reagirt bei 110° auf Cetyljodür und bildet Cetyloxyd und Jodnatrium.

Tricetylamin.

Syn.: Cetyl-Ammoniak, Tricetyliak.

Zusammensetzung: $C_{96} H_{99} N = N (C_{32} H_{33})_3$.

§ 1273. Leitet man Ammoniakgas in bis auf 150° erbitztes Cetyljodür, so trübt sich die Substanz nach und nach und giebt einen weissen Niederschlag, dessen Menge zunimmt, wenn man die Temperatur auf etwa 180° erhöht; dieser Niederschlag besteht aus jodwasserstoffsaurem Ammoniak, die geschmolzene Substanz aus Tricetylamin [1]).

1) Fridau (1852), a. a. O.

Diese Base krystallisirt aus siedendem Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 39° schmelzen und beim Erkalten zu warzenähnlichen Krystallen erstarren. Sie enthält:

	Fridau.	*Theorie.*
Kohlenstoff	83,49	83,60
Wasserstoff	14,49	14,37
Stickstoff	„	2,03
		100,00.

Die Tricetylaminsalze sind in Wasser unlöslich, löslich aber in Aether und Alkohol, besonders in der Wärme.

Das *salzsaure Salz* krystallisirt aus siedendem Alkohol in Nadeln, die weniger leicht schmelzen, als das Tricetylamin. Letzteres scheidet sich als ölige Schicht aus, wenn man Kali zu einer siedenden, weingeistigen Lösung des salzsauren Salzes setzt.

Das *chlorplatinsaure Salz*, $C_{96} H_{99} N, H Cl, Pt Cl_2$ wird als ein gelber, fast pulverförmiger Niederschlag erhalten, wenn man eine weingeistige Lösung von Platinchlorid zu einer gleichfalls weingeistigen Lösung von salzsaurem Tricetylamin setzt. Der Niederschlag ist wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser; er gab bei der Analyse 11,11—11, 28—11,74 Platin; Theorie 11,19. (Siehe: *Benzoesäurereihe*, Phensäuregruppe, die Basen *Cetylphenylamin* und *Dicetylphenylamin*, § 1452 und 1453.)

II. *Die Margarinsäure.*

§ 1274. Die Margarinsäureverbindungen ähneln den Palmitinsäure- und Stearinsäureverbindungen ausserordentlich.

Margarinsäure.

Zusammensetzung: $C_{34} H_{34} O_4 = C_{34} H_{33} O_3, HO.$

§ 1274a. Diese Säure bildet sich bei der Verseifung margarinhaltiger Fette (§ 1279).

Chevreul empfiehlt die Margarinsäure aus Pflanzenölen oder aus Thierfetten wie dem Menschenfett, darzustellen[1]). Bei Anwendung

1) Chevreul, Recherches sur les corps gras; Redtenbacher, Ann. der Chem. und Pharm. XXXV. p. 56; Varrentrapp, ibid. XXXV. p. 74; Bromeis, ibid. XXXV. p. 88; Meyer, ibid. XXXV. p. 85; Kolbe, ibid. XLI. p. 54; Erd-

von fetten Oelen setzt man dieselben zuerst der Kälte aus, damit sich daraus der feste Theil abscheide; man presst diesen Absatz aus und kocht ihn mit concentrirter Kalilauge (1 Th. auf 5 Th. Fett) bis zur vollständigen Lösung. Darauf verdünnt man die Flüssigkeit mit Wasser und setzt eine Lösung von Chlornatrium hinzu, bis sich nichts mehr abscheidet. Es bildet sich auf diese Weise margarinsaures Alkali, welches in Kochsalzlösung unlöslich ist. Man giesst die Flüssigkeit von der festen Seife ab, löst letztere in Wasser, scheidet sie von Neuem durch Kochsalz ab, presst sie aus, um die Mutterlauge abzuscheiden, trocknet sie im Wasserbade, zerreibt sie und digerirt sie 24 Stunden lang bei + 15 bis 16° mit der doppelten Gewichtsmenge Alkohol; dadurch werden die letzten Spuren von Alkali, Chlornatrium und Glycerin entfernt. Nach dem Auswaschen mit Alkohol bleibt margarinsaures Alkali zurück, das nicht vollkommen frei von Oelsäure ist. Chevreul löst es in der 200fachen Menge siedendem Alkohol und lässt es daraus durch Abkühlen absetzen; er wiederholt dieses Umkrystallisiren mehreremale, bis das durch Salzsäure zersetzte Salz eine bei 60° schmelzende Säure giebt.

Vorstehendes Verfahren lässt sich dadurch abkürzen, dass man direct mittelst Olivenöl bereitete Marseiller Seife anwendet. Man löst diese Seife in siedendem Wasser und fällt sie durch Chlorcalcium. Der Niederschlag ist ein Gemenge von margarinsaurem und ölsaurem Kalk; nach dem Auswaschen und Trocknen zerreibt man ihn und behandelt ihn wiederholt mit kaltem Aether, bis sich nichts mehr auflöst. Der Aether löst den ölsauren Kalk auf, während der margarinsaure Kalk ungelöst zurückbleibt. Letzterer wird durch Salzsäure bei einer Temperatur von über 60° zersetzt; die Margarinsäure schmilzt und gelangt auf die Oberfläche. Nach dem Erkalten hebt man sie ab und schmilzt sie wiederholt in Wasser um, um sie vollständig von der Salzsäure und dem Chlorcalcium zu befreien.

Es lässt sich auch die Lösung der Oelseife durch Bleisalz fällen. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird mit Aether behandelt, der das ölsaure Bleioxyd auflöst; der Rückstand wird sodann mit einem siedenden Gemenge von Alkohol und starker Salz-

---

mann, Journ. für prakt. Chem. XXV. p. 498; Gottlieb, Ann. der Chem. und Pharm. LVII. p. 36; Sacc, ibid. LI. p. 225; Heintz, Poggend. Ann. LXXXIV. p. 251.

säure übergossen, wodurch man unlösliches Chlorblei erhält, während die Margarinsäure in dem siedenden Alkohol gelöst bleibt und sich aus der filtrirten Flüssigkeit krystallisirt absetzt.

Die trockne Destillation des Talges, Schmalzes und Olivenöles ist ferner gleichfalls als Quelle der Margarinsäure angegeben worden. Diese Fettsubstanzen werden in einer Retorte schnell erhitzt, so dass sie in's Sieden gelangen; darauf mässigt man das Feuer und fängt die übergehenden Substanzen auf. Sie bestehen aus Margarinsäure, gemengt mit einem ölartigen Kohlenwasserstoff; zugleich entwickelt sich ein erstickender Acroleïngeruch. Das rohe Product wird ausgepresst, um so viel als möglich die flüssigen Theile abzuscheiden, darauf verseift man die Margarinsäure vermittelst kohlensauren Natrons, zersetzt die Seife durch eine Mineralsäure und lässt von Neuem krystallisiren.

Nach einer anderen Methode Margarinsäure darzustellen, behandelt man Stearinsäure in der Siedehitze mit Salpetersäure. Erwärmt man 1 Th. Stearinsäure mit 2 bis 3 Th. gewöhnlicher Salpetersäure, so findet nach etwa einer halben Stunde eine äusserst lebhafte Reaction statt. Ist die Einwirkung ruhiger geworden, so ist das Product flüssiger, und erstarrt beim Erkalten zu einer Masse von Talgconsistenz. Man behandelt die Masse mit siedendem Wasser, um die Salpetersäure zu entfernen, und löst sie in warmem Alkohol. Beim Erkalten scheidet sich die Margarinsäure krystallinisch aus. Man krystallisirt sie aus siedendem Alkohol um, presst die Krystalle aus, verseift von Neuem, zersetzt die Seife mit Salzsäure und krystallisirt die Margarinsäure nochmals um.

Endlich bildet sich auch Margarinsäure bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Oelsäure. Unterbricht man die Operation sehr bald, so erstarrt die Oelsäure und giebt nach einigen Stunden eine gelbliche Masse, die wie oben angegeben behandelt wird.

§ 1275. Die Margarinsäure ähnelt der Stearinsäure, ist aber leichter schmelzbar (60° Chevreul) und erstarrt beim Erkalten in feinen Nadeln. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; die Lösung röthet Lakmus, und zersetzt die kohlensauren Alkalien in der Wärme. Beim schnellen Erkalten ihrer Lösung in siedendem Weingeist, setzt sie sich in perlmutterglänzenden Schuppen ab.

Bei der Analyse der Margarinsäure wurden folgende Resultate erhalten:

	Chevreul.	Redtenbacher.	Varrentrapp.	Bromeis.	Meyer.	Kolbe.
Kohlenstoff	75,32	74,97	74,61	74,40	74,84	74,77
Wasserstoff	12,01	12,56	12,55	12,45	12,46	12,50
Sauerstoff	13,07	12,47	12,84	13,15	12,70	12,73
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

	Erdmann.	Gottlieb.	Sacc.	Heintz.	Theorie.
Kohlenstoff	75,31	75,37	75,59	75,46	75,56
Wasserstoff	12,46	12,61	12,58	12,64	12,59
Sauerstoff	12,23	12,02	11,83	11,90	11,85
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die Formel $C_{34}H_{34}O_4$ ist diejenige, welche zuletzt für die Margarinsäure aufgestellt worden ist; wir werden jedoch sogleich (§ 1276) sehen, dass die Genauigkeit dieser Formel bestritten wird.

Unter dem Einflusse von wasserfreier Phosphorsäure liefert die Margarinsäure einen neutralen Körper, welcher dem vermittelst der Stearinsäure dargestellten ähnlich ist.

Bei der Destillation der Margarinsäure geht sie grösstentheils unverändert über, besonders wenn man nur kleine Mengen anwendet; destillirt man aber viel auf einmal, so bilden sich kleine Mengen Kohlensäure, Wasser und eine krystallinische Substanz (*Margaron*). Letztere bildet sich in grösserer Menge bei der Destillation eines Gemenges von Kalk und Margarinsäure und gleicht dem Palmiton (§ 1234) und dem Stearon (§ 1286).

Das übrige chemische Verhalten ist dem der Palmitinsäure und der Stearinsäure vollkommen gleich.

§ 1276. Nach den Untersuchungen von Heintz[1]) wäre die Margarinsäure nur ein Gemenge von Palmitinsäure und Stearinsäure. Dieser Chemiker stützt seine Ansicht auf folgende Thatsachen:

Schmilzt man 9—10 Th. Palmitinsäure mit 1 Th. Stearinsäure zusammen, so erhält man ein Gemenge, welches beim Erkalten zu

1) Heintz (1852), Poggend. Ann. LXXXVII. p. 553; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIV. p. 297; Journ. für prakt. Chem. LVII. p. 300; Pharm. Centralbl. 1852 p. 777; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1852 p. 518; Pohl (1853), Wien. Akad. Ber. X. p. 485; Pharm. Centralbl. 1853 p. 596; Liebig u. Kopp's Jahresbericht 1853 p. 450.

langen, verworrenen Nadeln erstarrt, welche der Margarinsäure vollkommen ähnlich sind und bei 60° schmelzen, obgleich die beiden angewendeten Säuren erst bei höherer Temperatur, die eine bei 62°, die andere bei 69°, schmelzen.

Krystallisirt man die Margarinsäure wiederholt aus Alkohol um, so erhält man reine Palmitinsäure, die bei 62° schmilzt und nicht mehr in Nadeln krystallisirt.

Zu demselben Resultate gelangt man durch partielle Fällung der Margarinsäure vermittelst essigsauren Baryts oder essigsaurer Magnesia. Die aus dem Baryt- oder Magnesianiederschlag abgeschiedene Säure hat stets einen Schmelzpunkt, der niedriger ist als der der Margarinsäure, während die aufgelöst bleibende fette Säure einen etwas höheren Schmelzpunkt besitzt. Die in Lösung gebliebene fette Säure giebt durch wiederholtes Umkrystallisiren reine Palmitinsäure. Der durch das Baryt- oder Magnesiasalz gefällte Säureantheil ist der schmelzbarste und enthält mehr Stearinsäure als Palmitinsäure; der in Lösung gebliebene Antheil dagegen ist minder schmelzbar als der andere Theil, und enthält mehr Palmitinsäure als Stearinsäure.

Heintz fand ferner, dass, wenn man Palmitinsäure nach und nach mit kleinen Mengen von Stearinsäure mischt, der Schmelzpunkt des Gemenges allmälig bis auf $54^1/_4{}^0$ sinkt; sodann steigt er auf jedesmaligen Zusatz von Stearinsäure, so dass er sich dem Schmelzpunkte der reinen Stearinsäure nähert. Das bei $54^1/_4{}^0$ schmelzende Gemenge kann demnach, wenn es bis über seinen Schmelzpunkt erhitzt worden ist, noch mehr Stearinsäure und Palmitinsäure auflösen; beim Erkalten des Gemenges krystallisirt diese überschüssige Stearinsäure oder Palmitinsäure heraus, bevor das Gemenge selbst erstarrt. Dieses Gemenge lässt sich als ein Lösungsmittel betrachten, welches den Säuren gestattet, sich krystallisirt abzusetzen; löst man darin Palmitinsäure, so erhält man ein Product von dem Ansehen und dem Schmelzpunkt der Margarinsäure.

Gössmann fand[1]), dass die von ihm aus dem Cantharidenfett dargestellte Margarinsäure[2]) sich nach dem von Heintz vorgeschlage-

---

1) Gössmann (1854), Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIX. p. 123; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1853 p. 449.

2) Gössmann (1853), Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXVI. p. 317; Pharm. Centralbl. 1854 p. 49; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1853 p. 449.

nen Verfahren der fractionirten Fällung mit essigsaurer Magnesia, in der That in Palmitinsäure und Stearinsäure zerlegen lasse.

§ 1277. Frémy[1]) beschrieb unter dem Namen Metamargarinsäure eine Substanz, deren Zusammensetzung noch nicht festgestellt zu sein scheint. Sie wird zu gleicher Zeit neben der Metaoleïnsäure (§ 1246) gefällt, wenn man der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure unterworfenes Olivenöl (§ 1265) mit kaltem Wasser behandelt. Man presst diesen Niederschlag aus und behandelt ihn mit Alkohol von 36°, welcher die Metamargarinsäure leicht auflöst.

Diese Säure ist weiss, in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether, woraus sie sich in warzenähnlichen Krystallen absetzt; aus concentrirten Lösungen scheidet sie sich zuweilen in glänzenden, glimmerähnlichen Schuppen ab. Sie schmilzt bei 50°; beim langsamen Erkalten krystallisirt sie in durchsichtigen, wenig harten Nadeln.

Frémy fand bei der Analyse der Metamargarinsäure:

Kohlenstoff	73,87	74,2
Wasserstoff	12,65	12,6.

Nach Frémy haben die metamargarinsauren Salze dieselbe Zusammensetzung wie die margarinsauren, nur besitzt die Metamargarinsäure mehr Neigung saure Salze zu bilden, als die Margarinsäure. Das saure Kali- und Natronsalz erscheint in kleinen harten Körnern, welche keine Aehnlichkeit mit den gewöhnlichen fettsauren Salzen zeigen. Das Silbersalz gab 27,8—27,9 Proc. Silber. Diese Zahl ist der ziemlich gleich, die das stearinsaure Silberoxyd giebt und zeigt bezüglich des Kohlenstoffgehaltes eine bedeutende Abweichung von den vorstehenden Analysen der Metamargarinsäure.

§ 1278. Wenn man nach Frémy die Flüssigkeit, welche zurückbleibt, nachdem die Sulfoleïnsäure alle Metamargarinsäure gefällt hat, bis zum Sieden erhitzt, so wird eine andere Säure niedergeschlagen, welcher der Name Hydromargaritinsäure gegeben worden ist. Diese Säure ist weiss, in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 68° und krystallisirt in ziemlich harten rhombischen Prismen.

Die Säure gab bei der Analyse:

---

1) E. Frémy, Ann. de Chim. et de Phys. LXV. p. 121; Ann. der Chem. und Pharm. XIX. p. 296; Journ. für prakt. Chem. XII. p. 385.

Kohlenstoff	70,88	71,1
Wasserstoff	12,22	12,3.

Vorstehende Resultate scheinen der Formel $C_{36} H_{38} O_6$ d. h. 1 At. Stearinsäure plus 2 HO zu entsprechen (Theorie: Kohlenstoff 71,5; Wasserstoff 12,5). In der That zerfällt die Hydromargaritinsäure bei der Destillation in Wasser und Metamargarinsäure (Stearinsäure?).

Die hydromargaritinsauren Salze ähneln den metamargaritinsauren.

Die Hydromargaritinsäure Frémy's ist augenscheinlich ein Gemenge, da sie dieser Chemiker nicht allein beim Kochen von Sulfomargarinsäure, bevor sich die Metamargarinsäure abgeschieden hatte, darstellte, sondern auch beim Mengen dieser letzteren Säure mit Hydromargaritinsäure in dem Verhältnisse ihrer Atomgewichte erhielt.

§ 1279. Margarin, margarinsaures Glycerin. Dieser Körper findet sich in den meisten fetten Substanzen, wie in dem Menschenfett, dem Schweinefett, dem Gänsefett, der Kuhbutter, dem Olivenöl, Leinöl etc.; in allen diesen Substanzen findet es sich mit Oleïn gemischt, meist auch mit Stearin; bis jetzt hat man das Margarin noch nicht vollkommen rein dargestellt.

Zur Darstellung des Margarins wendet man meist Olivenöl, Butter oder Gänsefett an. Das Olivenöl wird bis auf + 4° abgekühlt und die butterähnliche Masse unter die Presse gebracht, um den grössten Theil des Oleïns abzuscheiden. Man lässt sodann die ausgepresste Substanz schmelzen und sehr langsam erkalten, damit sie Zeit gewinne, sich in möglichst grossen Körnern abzusetzen; darauf wird die abgekühlte Masse bei 12 oder 15° ausgepresst. Die Butter und das Gänsefett müssen ebenfalls langsam abgekühlt, und zuerst bei 12 bis 15°, sodann bei 20° ausgepresst werden. Durch wiederholtes Schmelzen und Abkühlen bei fortwährend gesteigerter Temperatur, erhält man endlich eine feste Fettmasse, die bei 36° schmilzt. Man sättigt damit ein siedendes Gemenge von 2 Th. Alkohol und 3 Th. Aether: beim Erkalten scheidet sich das Margarin in Körnern ab, während das Oleïn zum grössten Theil in Lösung bleibt. Das abgeschiedene Margarin wird ausgepresst und wiederholt umkrystallisirt.

Das Margarin krystallisirt aus Alkohol in farblosen, zarten Nadeln. Beim Auspressen verliert es alles krystallinische Ansehen. Nach Chevreul kann man es nach dem Schmelzen bis auf 41° ab-

kühlen, ohne dass es zu erstarren anfängt; im Augenblick des Erstarrens erhöht sich aber die Temperatur auf 49°. 100 Th. wasserfreier Alkohol lösen 21,5 Th. in der Siedehitze auf und scheiden sich beim Erkalten zum grössten Theile ab.

Durch Alkalien wird das Margarin verseift und in Glycerin und in margarinsaures Alkali verwandelt.

Chlor und Brom greifen das Margarin unter Bildung von Verbindungen an, deren Consistenz die des Margarins nicht erreicht. Lefort [1]) fand in dem gechlorten Margarin 19,12 pCt. Chlor, und in dem gebromten Margarin 35,12 pCt. Brom.

§ 1279a. Iljenko und Laskowski [2]) zogen aus altem Limburger Käse vermittelst siedenden Alkohols eine Substanz aus, welche diese Chemiker als reines Margarin betrachteten. Durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt, erscheint es in aus mikroskopischen Nadeln bestehenden weissen Flocken, die bei 53° schmelzen und bei 41° erstarren. Die daraus durch Verseifung abgeschiedene fette Säure schmolz bei 60 oder 61° und erstarrte bei 57 und 58°, und hatte die Zusammensetzung der Margarinsäure. Dieses Margarin enthielt:

	J. und L.		*Theorie.*
Kohlenstoff	76,09	75,47	76,27
Wasserstoff	12,32	12,17	12,34
Sauerstoff	11,59	12,36	11,39
	100,00	100,00	100,00.

Iljenko und Laskowski deduciren aus diesen Zahlen die Formel: $C_{142} H_{138} O_{16}$ d. h. 4 At. Margarinsäure $C_{34} H_{34} O_4$ plus 1 At. Glycerin $C_6 H_8 O_6$ minus 6 At. HO [3]).

§ 1279b. Nach Berthelot [4]) kann man die Margarinsäure mit Glycerin nach demselben Verfahren verbinden, nach welchem man Stearin darstellt.

---

1) Lefort, Journ. de Pharm. (3) XXIV. p. 113; Journ. für prakt. Chem. LX. p. 179; Pharm. Centralbl. 1853 p. 491; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1853 p. 451.

2) Iljenko und Laskowski, Ann. der Chem. und Pharm. LV. p. 87.

3) Die Formel $C_{108} H_{104} O_{12} = 3\, C_{34} H_{34} O_4 + C_6 H_8 O_6 - 6\, HO$ erfordert 76,41 Kohlenstoff und 12,26 Wasserstoff.

4) Berthelot, Compt. rend. XXXVII. p. 398; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVIII. p. 304; Journ. für prakt. Chem. LX. p. 193; Pharm. Centralbl. 1853 p. 721; Liebig und Kopp's Jahresber. 1853 p. 453.

Das Monomargarin, $C_{40}H_{40}O_8 = C_{34}H_{34}O_4 + C_6H_8O_6 - 2HO$ entsteht eben so wie das Monostearin bei 200° und bei 100°. Es bildet sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur, aber in sehr kleiner Menge. Seine Bildung geschieht leichter als die irgend einer andern festen Fettsubstanz. Es schmilzt bei 56° und erstarrt bei 49°. Mit Bleioxyd behandelt, bildet sich aus dem Monomargarin Glycerin und bei 60° schmelzende Margarinsäure. Seine Reactionen sind denen des Stearins ähnlich, nur, wenn man es bei 100° 106 Stunden lang mit Alkohol und etwas Essigsäure erhitzt, so zersetzt es sich zum Theil und bildet margarinsaures Aethyloxyd und Glycerin, während die verschiedenen Stearine ein ähnliches Verhalten nicht zeigen.

Es gab bei der Analyse[1]:

	a.			*b.*	*Theorie.*
Kohlenstoff	69,3	69,6	69,9	69,4	69,8
Wasserstoff	11,8	11,6	11,7	12,2	11,6
Sauerstoff	18,9	18.8	18,4	18,4	18,6
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0.

Das Trimargarin (früher von Berthelot *Tetramargarin* genannt) bildet sich beim Erhitzen von Monomargarin mit überschüssiger Margarinsäure bei 270°. Es hat die Formel $C_{108}H_{104}O_{12}$:

$$C_{108}H_{104}O_{12} = 3\ C_{34}H_{34}O_4 + C_6H_8O_6 - 6\ HO.$$

Bei der Analyse gab es:

	Berthelot.		*Theorie.*
Kohlenstoff	73,7	73,9	76,4
Wasserstoff	12,1	12,0	12,3
Sauerstoff	,,	,,	11,3
			100,0.

Zwischen dem gefundenen und dem berechneten Kohlenstoffe findet ein grosser Unterschied statt.

Metallderivate der Margarinsäure. Margarinsaure Salze.

§ 1279 c. Die Margarinsäure ist eine einbasische Säure; die Zusammensetzung der neutralen margarinsauren Salze wird ausgedrückt durch

---

1) Die Substanz *a* war bei 200°, die Substanz *b* bei 100° dargestellt worden.

$$C_{34}H_{33}MO_4 = C_{34}H_{33}O_3, MO.$$

Die neutralen Salze der Alkalien sind in reinem Wasser besonders in der Wärme löslich; diese Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte. Sie sind löslich in Alkohol, weit leichter aber in der Wärme als in der Kälte: beim Erkalten der siedenden weingeistigen Lösung krystallisiren sie. Sie sind fast unlöslich in Aether. Ueberschüssiges Wasser verwandelt die neutralen margarinsauren Alkalisalze in saure Salze. In dieser Hinsicht verhalten sie sich wie die stearinsauren Salze (§ 1290), welchen sie ausserdem auch im höchsten Grade ähneln.

Mit den Erden und den übrigen Metalloxyden bildet die Margarinsäure in Wasser und Aether unlösliche Salze.

Viele dieser Salze sind unlöslich in Alkohol.

Margarinsaures Ammoniak. α) Das *neutrale Salz*, $C_{34}H_{33}(NH_4)O_4$ bildet sich, wenn Margarinsäure mit starkem Ammoniak übergossen wird. Man erhält es auch, wenn Ammoniakgas über mit etwas Alkohol befeuchtete Margarinsäure geleitet und dabei die Masse schwach erwärmt wird, so dass der Alkohol verdunstet. Das Salz löst sich in viel verdünntem Ammoniak und krystallisirt beim Erkalten in perlmutterglänzenden Schuppen. Die warm gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte.

β) Das *saure Salz* entsteht, wenn man das neutrale Salz an der Luft trocknen lässt: es verdunstet Ammoniak und das saure Salz bleibt als eine geruchlose, fettig anzufühlende Masse zurück. Krystallisirt erhält man es, indem man die ammoniakalische, warme und verdünnte Lösung des neutralen Salzes in eine grosse Menge siedenden Wassers giesst: beim Erkalten setzen sich perlmutterglänzende Schuppen ab. Es bildet sich auch, wenn man das neutrale Salz mit Wasser schüttelt. Es ist in siedendem Wasser wenig löslich.

Margarinsaures Kali. α) Das *neutrale Salz*, $C_{34}H_{33}KO_4$. Um es darzustellen, löst man 1 Th. Margarinsäure in einer siedenden Lösung von 1 Th. Kali in 5 Th. Wasser; beim Erkalten scheidet sich das Salz in Körnern aus; löst man es dann in wenig siedendem Alkohol, so krystallisirt es in schwach glänzenden Schuppen. Es ist weicher als das stearinsaure Kali; im trocknen Zustande zieht es aus der Luft begierig Feuchtigkeit an; mit der 10fachen Menge übergossen, bildet es eine Gallerte, die bei 70° eine klare Auflösung giebt, beim Erkalten sich aber trübt. Bei gewöhnlicher Temperatur löst es

sich in Alkohol nur wenig, leichter in der Siedehitze; beim Erkalten bildet die Lösung eine Gallerte. Aether löst das Salz nicht, entzieht ihm aber etwas Margarinsäure.

β) Das *saure Salz*, $C_{34} H_{33} K O_{3}$, $C_{34} H_{34} O_{4}$ bildet sich, wenn man das neutrale Salz in 20 Th. siedendem Wasser löst und die Lösung mit 1000 Th. Wasser verdünnt. Es scheidet sich dabei in kleinen wenig glänzenden unschmelzbaren, alkalisch reagirenden Blättchen ab. 100 Th. Alkohol von 0,834 lösen bei 20° 0,31 Th. und bei 67° 31,37 Th. saures Salz.

Ein *übersaures Salz* scheint sich beim Mischen einer warmen alkoholischen Lösung des vorstehenden Salzes mit viel Wasser zu bilden.

Margarinsaures Natron. *α*) Das *neutrale Salz*, $C_{34} H_{33} + Na O_{4}$ wird eben so wie das Kalisalz dargestellt. Es krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in perlmutterglänzenden Blättchen. Sein etwas alkalischer Geschmack tritt erst nach einigen Augenblicken hervor. Beim Erhitzen schmilzt es. Von kaltem Wasser wird es wenig angegriffen, selbst wenn man es mehrere Tage lang mit der 600fachen Gewichtsmenge Wasser in Berührung lässt. In 10 Th. Wasser von 80° löst es sich vollständig auf; beim Erkalten bis zu 54° erstarrt die Lösung zu einer weissen Gallerte, aus dem neutralen Salze und einer kleinen Menge des sauren Salzes bestehend. Mischt man die siedende Lösung mit viel Wasser, so scheidet sich das zweifach margarinsaure Salz ab. 20 Th. siedender Alkohol lösen 1 Th. des neutralen Salzes; die Lösung trübt sich beim Erkalten und erstarrt zu einer gallertartigen Masse, ohne Krystalle zu bilden; letztere bilden sich erst beim Erkalten einer weit verdünnteren Lösung.

Bei 10° enthalten 100 Th. Alkohol nur 0,38 Th. margarinsaures Natron gelöst. 100 Th. Aether lösen daraus 0,17 Th. Margarinsäure. In einer mit Feuchtigkeit gesättigten Atmosphäre sich selbst überlassen, absorbirt das margarinsaure Natron höchstens 12 bis 14 Proc. Feuchtigkeit.

β) Das *saure Salz*, $C_{34} H_{33} Na O_{4}$, $C_{34} H_{34} O_{4}$ wird wie das entsprechende Kalisalz erhalten. Es krystallisirt in feinen, perlmutterglänzenden und ziemlich schmelzbaren Blättchen, ist unlöslich in Wasser, löslich aber in Alkohol. Diese Lösung röthet Lakmus; auf Zusatz von Wasser schlägt sich daraus ein saures Salz nieder, und die Flüssigkeit reagirt alkalisch.

Margarinsaurer Baryt, $C_{34}H_{33}BaO_4$. Ein weisser, leichter Niederschlag, durch Fällen von Chlorbaryum mit einem margarinsauren Alkali in der Siedehitze erhalten.

Margarinsaurer Strontian, $C_{34}H_{33}SrO_4$. Weisser Niederschlag.

Margarinsaurer Kalk, $C_{34}H_{33}CaO_4$. Weisser Niederschlag.

Margarinsaures Kupferoxyd. Grüner Niederschlag.

Margarinsaures Bleioxyd. α) Das *neutrale Salz*, $C_{34}H_{33}PbO_4$. Man erhält es als weissen, sehr leicht schmelzbaren Niederschlag, wenn man margarinsaures Alkali mit essigsaurem Bleioxyd fällt, das mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt worden ist. Man kann es auch darstellen, indem man 100 Th. Margarinsäure mit 42 Th. Bleioxyd schmilzt; die Reaction findet leicht statt und die Verbindung fliesst wie Oel; beim Erkalten erstarrt sie und erscheint dann als eine graue, leicht zu pulvernde Masse. Sein Schmelzpunkt ist bei 172°. 100 Th. siedenden Alkohols lösen ungefähr 3 Th. des Salzes auf. 100 Th. siedenden Aethers lösen 1 Th. auf. In Terpentinöl und Naphta ist es in jedem Verhältniss löslich; die Lösungen erstarren beim Erkalten zu einer Gallerte.

β) Das *saure Salz* wird durch Schmelzen von 100 Th. Margarinsäure mit 21 Th. Bleioxyd erhalten. Das geschmolzene Salz ist durchsichtig und gelblich; nach dem Erstarren ist es weiss und leicht zu pulvern. Es schmilzt zwischen 75 und 81°. In der Siedehitze lösen 20—30 Th. Alkohol von 0,823 das gepulverte Salz auf. Während des Erkaltens scheidet sich neutrales Salz aus, während freie Margarinsäure in der Flüssigkeit bleibt. Aether löst selbst in der Siedehitze $^1/_{100}$ seines Gewichtes auf. Terpentinöl und Naphta lösen es in jedem Verhältnisse und scheiden beim Erkalten neutrales Salz aus.

γ) Das *basische Salz*, $C_{34}H_{33}PbO_4, PbO$. Man erhält es durch Fällen von margarinsaurem Alkali mit basisch essigsaurem Bleioxyd.

Nach Varrentrapp bildet sich eine Verbindung von *margarinsaurem* und *basisch essigsaurem Bleioxyd*, wenn man neutrales margarinsaures Bleioxyd einige Tage lang mit basisch essigsaurem Bleioxyd digerirt. Diese Verbindung ist körnig, schmilzt nicht ohne sich zu zersetzen und enthält $2\,C_{34}H_{33}PbO_4, C_4H_3PbO_4, 5\,PbO$.

Margarinsaures Silberoxyd, $C_{34}H_{33}AgO_4$. Man erhält

es durch Fällen einer weingeistigen Lösung eines margarinsauren Alkalis mit einer gleichfalls weingeistigen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd. Es bildet sich ein weisser, sehr voluminöser Niederschlag, der sich nur sehr langsam an der Luft färbt.

Es enthält:

	Varrentrapp.		*Theorie.*
Kohlenstoff	53,66	53,58	54,11
Wasserstoff	8,74	8,78	8,76
Silber	28,25	28,12	28,62.

Margarinsaures Quecksilber wird durch doppelte Zersetzung erhalten.

α) Das *Quecksilberoxydulsalz*. Plastische, nach und nach erhärtende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Masse.

β) Das *Quecksilberoxydsalz*. Gelbe, schmierige Masse, die allmälig an der Luft erhärtet, sich in Wasser und kaltem Alkohol nicht, wohl aber in siedendem Alkohol und in Aether löst.

Methyl-, Aethyl- ... Derivate der Margarinsäure. Margarinsäureäther.

§ 1279 d. Die margarinsauren Aether haben die Zusammensetzung der margarinsauren Salze, in welchen das Metall durch Methyl, Aethyl etc. ersetzt worden ist.

Margarinsaures Methyloxyd [1], $C_{36}H_{36}O_4 = C_{34}H_{33}(C_2H_3)O_4$. Man erhält es, indem man einen Strom Salzsäuregas durch eine Lösung von Margarinsäure in Holzgeist leitet. Es ist eine krystallinische Masse, die in der Wärme schmilzt und unverändert überdestillirt. Durch Kalilösung wird es nicht angegriffen.

Margarinsaures Aethyloxyd [2], $C_{38}H_{38}O_4$. Man stellt es dar, indem man 1 Th. Margarinsäure in 4—5 Th. erwärmtem wasserfreien Alkohol löst und einen Strom Salzsäuregas hindurchleitet, bis das margarinsaure Aethyloxyd sich abscheidet. Man kocht letzteres mit Wasser und behandelt es darauf, um die überschüssige

1) Laurent (1837), Ann. de Chim. et de Phys. LXV. p. 297.

2) Laurent (1837), a. a. O.; Bromeis, Ann. der Chem. und Pharm. XXXV. p. 79.

Margarinsäure zu entfernen, mit schwachem, warmem Alkohol. Durch alkalisches Wasser lässt sich diese Reinigung nicht vollständig ausführen, weil das margarinsaure Kali sich nicht in alkalischem Wasser auflöst. Durch Umkrystallisiren aus schwachem Alkohol erhält man es endlich rein. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung erhält man es in langen, spiessigen, farblosen, fast diamantglänzenden Nadeln. Es ist geschmack- und geruchlos und schmilzt bei + 21,5° zu einem Oel, das beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Bei höherer Temperatur kann es unzersetzt destillirt werden. Es verseift sich durch Kali schwieriger als das Margarin.

Schwefelsaure Derivate der Margarinsäure.

§ 1280. Behandelt man fette Oele, namentlich Olivenöl mit concentrirter Schwefelsäure, so bildet sich nach Frémy ein Gemenge von Glycerinschwefelsäure, Sulfoleïnsäure und *Sulfomargarinsäure*. Lässt man letztere Säure bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser stehen, so bildet sich nach und nach *Metamargarinsäure*; wenn man, nachdem sich letztere Säure abgeschieden, die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt, so scheidet sich die *Hydromargaritinsäure* aus; löst man endlich die Sulfomargarinsäure in Wasser und erhitzt die Lösung bis zum Sieden, so fällt *Hydromargarinsäure* nieder, welche Frémy als eine Verbindung von Metamargarinsäure mit Hydromargaritinsäure betrachtet (siehe § 1278) [1].

Margaramid.

Zusammensetzung: $C_{34} H_{35} N O_2 = N H_2 (C_{34} H_{33} O_2)$.

§ 1281. Um Margaramid [2] darzustellen, leitet man Ammoniakgas durch Olivenöl oder Fett, oder stellt diese Fettsubstanzen mit weingeistiger oder wässriger Ammoniaklösung hin. Sodann behandelt

---

1) Frémy, Ann. de Chim. et de Phys. LXV. p. 113; Ann. der Chem. und Pharm. XIX. p. 296; XX. p. 50; Journ. für prakt. Chem. XII. p. 385. Siehe auch § 1255.

2) Boullay (1843), Journ. de Pharm. (3) V. p. 329; Journ. f. prakt. Chem. XXXII. p. 223; Ann. der Chem. und Pharm. LII. p. 363; Pharm. Centralbl. 1844 p. 139 und 429.

man die erhaltene Seife mit siedendem Wasser; das Margaramid schwimmt auf der Oberfläche und erstarrt beim Erkalten. Man krystallisirt es aus siedendem Alkohol um, aus welchem es sich krystallinisch absetzt.

Es ist weiss, krystallisirt in feinen Nadeln oder in Blättern, ist luftbeständig und neutral, löst sich nicht in Wasser, leicht aber in Alkohol und Aether. Es schmilzt bei 60° und zersetzt sich bei höherer Temperatur; an der Luft erhitzt, verbrennt es mit weisser, leuchtender Flamme ohne Rückstand. Verdünnte Säuren und Basen zersetzen das Margaramid nicht, im concentrirten Zustande und in der Wärme bildet sich Margarinsäure und Ammoniak.

Bei der Analyse gab es:

	Boullay.		*Theorie.*
Kohlenstoff	75,63	75,81	75,83
Wasserstoff	13,05	12,88	13,01
Stickstoff	5,33	5,31	5,20.

Mit concentrirter Schwefelsäure verbindet sich das Margaramid zu einer rothen, wachsähnlichen Masse, die bei 100° unter Verdunklung der Farbe schmilzt.

Stearinsäurereihe.

§ 1282. Mit Ausnahme der Stearinsäure und ihrer Salze kennt man keine anderen Stearinsäureverbindungen. Die Stearinsäuregruppe ist homolog mit der Ameisensäuregruppe, Essigsäuregruppe, Propionsäuregruppe etc.

Stearinsäuregruppe.

§ 1283. Die Stearinsäureverbindungen lassen sich von den Margarin- und Palmitinsäureverbindungen, mit welchen sie die grösste Aehnlichkeit haben, nur schwierig unterscheiden.

Stearinsäure.

Syn.: Talgsäure, Bassiasäure, Stearophansäure, Anamirtinsäure.

Zusammensetzung: $C_{36}H_{36}O_4 = C_{36}H_{35}O_3, HO$ (?).

§ 1284. Diese von Chevreul [1]) entdeckte Säure bildet sich bei der Verseifung stearinhaltiger Fettsubstanzen.

Nach der von Chevreul angegebenen Methode erhält man das Stearin vermittelst einer Seife aus Kali und Hammeltalg dargestellt. Man löst 1 Th. dieser Seife in 6 Th. warmem Wasser, setzt zu der

---

1) Chevreul, Ann. de Chim. LXXXIII. p. 225; XCIV. p. 81; XCIV. p. 113; XCIV. p. 225; XCV. p. 5; Ann. de Chim. et de Phys. II. p. 339, VII. p. 155; Redtenbacher, Ann. der Chem. und Pharm. XXXV. p. 46; Erdmann, Journ. für prakt. Chem. XXV. p. 497; Stenhouse, Ann. der Chem. und Pharm. XXXVI. p. 57; Gottlieb, ibid. LVII. p. 34; Laurent und Gerhardt, Compt. rend. des trav. de Chim. 1849 p. 337; Heintz, Poggend. Annal. LXXXVII. p. 553; Pebal, Ann. der Chemie und Pharm. XCI. p. 138.

Lösung 40—50 Th. kaltes Wasser und lässt das Gemisch bei einer Temperatur von 12—15° einige Zeit stehen. Es setzt sich eine perlmutterglänzende Substanz ab, welche aus zweifach stearinsaurem und zweifach margarinsaurem Kali besteht [1]). Die filtrirte Flüssigkeit wird abgedampft und mit der zur Neutralisation des durch das Fällen des stearinsauren und margarinsauren Salzes freigewordenen Alkalis erforderlichen Säuremenge versetzt; wiederholt man die nämliche Operation, so kommt ein Zeitpunkt, wobei die Flüssigkeit kein ölsaures Kali mehr enthält. Die Niederschläge werden zusammengebracht, ausgewaschen und in der Wärme in Alkohol von 0,82 gelöst; man braucht dazu ungefähr das 20—24fache vom Gewichte der Niederschläge. Aus der weingeistigen Lösung scheidet sich beim Erkalten der grösste Theil des zweifach stearinsauren Salzes aus, das man wiederholt umkrystallisirt. Um zu entscheiden, ob dieser Punkt erreicht ist, zersetzt man eine kleine Menge des Salzes in der Siedehitze mit Salzsäure, lässt bis auf 50° erkalten, bringt es in ein Gefäss mit kaltem Wasser und erhitzt dasselbe allmälig bis auf 70°.

Die fette Säure darf erst ins Schmelzen kommen, wenn das Wasser die dazu erforderliche Temperatur angenommen hat; schmilzt sie eher, so enthält sie noch Margarinsäure, und das Salz muss wieder in Alkohol aufgelöst und durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Ist das stearinsaure Kali endlich rein, so zersetzt man es durch Sieden mit Wasser und Salzsäure; die so erhaltene Stearinsäure erstarrt beim Erkalten der Flüssigkeit; man wäscht sie und schmilzt sie nochmals in reinem Wasser um, um alle Salzsäure daraus zu entfernen.

Heintz verfährt zur Darstellung der Stearinsäure auf folgende Weise: Man verseift den festen Theil des Talges mit Alkali, scheidet die fette Säure vermittelst Salzsäure ab. Die fette Säure wird in Alkohol gelöst und die siedende Lösung partiell mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Baryt oder essigsaurer Magnesia gefällt. Aus der weingeistigen Flüssigkeit setzt sich stearinsaurer Baryt ab, während Margarinsäure [2]) in Lösung bleibt. Der Niederschlag wird mit verdünnter siedender Salzsäure zersetzt und die frei gewordene Stearinsäure wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Wenn

---

1) und 2) Es ist schon § 1276 hervorgehoben worden, dass Heintz die Margarinsäure für ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure hält.

nöthig, wiederholt man mit dem Product die partielle Fällung, bis der Siedepunkt constant geworden ist.

Die im Grossen zur Fabrikation der Kerzen angewendete Säure ist niemals rein und muss wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt oder selbst nach der Methode von Heintz partiell gefällt werden. In den Stearinsäurekerzenfabriken wendet man die verschiedensten Fettsubstanzen, Talg, Schweinefett, Palmöl etc. an.

Man schmilzt diese Fettsubstanzen durch Wasserdampf und bringt in die geschmolzene Masse Kalkmilch. Der Dampf strömt ununterbrochen ein, bis die Verseifung beendigt ist, was sich durch das körnige Ansehen der Seife zu erkennen giebt. Die Kalkseife wird herausgenommen und darauf in besonderen Gefässen mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Die ausgeschiedenen Fettsäuren werden mit Wasser ausgeschmolzen, um die Schwefelsäure zu entfernen; die geschmolzene Masse wird in blechene Formen gegossen. Nach dem Erkalten erscheint sie gelb und krystallinisch; die gelbe Färbung rührt von der beigemengten Oelsäure her, die sich zwischen den Krystallen der anderen fetten Säuren befindet. Man bedient sich nun der hydraulischen Presse, um aus der in Haar- oder Leinwandsäcke gebrachten Masse die Oelsäure auszupressen; die in den Säcken zurückbleibende Masse wird nochmals zwischen erwärmten Platten ausgepresst, um den Rest der Oelsäure zu entfernen. Nach dieser Behandlung bleibt die Stearinsäure (oder vielmehr das Gemenge der festen fetten Säuren) als vollkommen weisse Masse zurück, die nur noch geschmolzen und filtrirt zu werden braucht. Zum Giessen der Kerzen bringt man die geschmolzene Säure bei möglichst niederer Temperatur in die Metallformen.

Anstatt den Kalk mit Talg zu verseifen und sodann die Stearinsäure vermittelst Schwefelsäure abzuscheiden, zersetzen jetzt viele Fabrikanten den Talg direct durch concentrirte Schwefelsäure, waschen das Gemenge der so erhaltenen festen fetten Säuren und unterwerfen es der Destillation; das Destillat besteht aus Stearinsäure, welche mit flüssigen Kohlenwasserstoffen, von der Zersetzung der Oelsäure herrührend, getränkt ist; wie voher wird nun dieses Product ausgepresst. Hinsichtlich der Ausbeute ist dieses Verfahren minder vortheilhaft als das vorhergehende, weil die Schwefelsäure bei ihrer Einwirkung auf die Fettsubstanz stets einen Theil derselben zerstört, weil ferner bei der Destillation alle Oelsäure zersetzt und in flüssige

Kohlenwasserstoffe verwandelt wird, welche zur Seifenfabrikation nicht geeignet sind. Es hat dagegen den Vortheil, dass aus geringeren Fetten, wie aus den Abfällen von der Olivenölgewinnung, Knochenfett, Seifenwasser, aus Satz des Thrans u. s. w. ein brauchbares Material zur Kerzenfabrikation erhalten werden kann.

§ 1284 a. Die reine Stearinsäure ist farblos, ohne Geruch und Geschmack und schmilzt bei 69,1° und 69,2° (Heintz; nach Chevreul schmilzt sie bei 75° und erstarrt bei 70°). Die geschmolzene Säure erstarrt beim Erkalten zu weissen, glänzenden, sich fettig anfühlenden Nadeln. Sie löst sich leicht in Alkohol, leichter noch in Aether; sie ist unlöslich in Wasser. Im geschmolzenen Zustande oder in Alkohol gelöst, röthet sie Lakmus.

Die Stearinsäure lässt sich unverändert überdestilliren; man muss aber hierzu eine reine Säure, höchstens 15—20 Gramme anwenden und die Operation sogleich unterbrechen, sobald die letzten Portionen eine bräunliche Färbung annehmen. Destillirt man grössere Mengen Stearinsäure, so enthält das Destillat flüssige Kohlenwasserstoffe. Die unreine Säure lässt sich ebenfalls nicht unverändert überdestilliren.

Die Zusammensetzung der Stearinsäure ist durch folgende Analysen festgestellt worden:

	Chevreul [1]).	*Redtenbacher.*	*Erdmann.*	*Stenhouse.*	*Gottlieb.*	*Laurent und Gerhardt.*	
Kohlenstoff	76,4	75,51	76,54	75,75	76,29	75,41	75,60
Wasserstoff	12,4	12,86	12,81	12,78	12,83	12,53	12,61
Sauerstoff	11,2	12,63	11,65	12,47	10,88	12,06	11,85
	100,0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

1) Lange Zeit wurde die Stearinsäure als eine zweibasische Säure ($C_{68}\ H_{66}\ O_5$, $H\ O$) und die Margarinsäure als eine einbasische Säure ($C_{34}\ H_{33}\ O_3$, $H\ O$) betrachtet; man war der Ansicht, dass beide Säuren die zwei Oxyde $R\ O_3$ und $R_2\ O_5$ des nämlichen Radikals (*Margaryl*) seien. Laurent und Gerhardt haben sich zuerst gegen diese Ansicht ausgesprochen, welche wegen der grossen Analogie in den Eigenschaften beider Säuren der Begründung entbehrte. Bei Wiederholung der Analysen der Stearinsäure fanden diese Chemiker Zahlen, die den von Anderen für die Margarinsäure gefundenen Zahlen so nahe kamen, dass die Annahme einer Isomerie der beiden Säuren nahe lag.

Neuerdings von Heintz ausgeführte Analysen bestätigen die Genauigkeit der Analysen von Laurent und Gerhardt; Heintz verwirft aber die Margarinsäure als individuale Säure und betrachtet sie als ein Gemenge von Stearinsäure und Mar-

	Heintz.		*Pebal* [1]).		*Theorie.*	
					$C_{36}H_{36}O_4$.	$C_{34}H_{34}O_4$.
Kohlenstoff	75,58	75,85	76,15	76,01	76,06	75,55
Wasserstoff	12,64	12,67	12,71	12,77	12,68	12,56
Sauerstoff	11,78	11,68	11,14	11,22	11,26	11,89
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Ein Gemenge von Stearinsäure und Schwefel verhält sich bei der Destillation wie eine jede dieser Substanzen für sich.

Chlor greift die Stearinsäure in der Wärme unter Bildung von einer oder mehreren gechlorten Säuren an (§ 1293).

Brom bildet ähnliche Producte.

Mit concentrirter Salpetersäure gekocht, giebt die Stearinsäure nach und nach feste, mit der Oxalsäure homologe Säuren (Korksäure, Pimelinsäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure) und flüssige, mit der Ameisensäure homologe Säuren (Caprinsäure, Oenanthylsäure, Capronsäure etc.).

Ein Gemenge von Margarinsäure und Stearinsäure zeigt das Eigenthümliche, dass es ähnlichen gewissen Wismuthlegirungen und der Legirung von Kalium und Natrium [2]) gleich, oft unterhalb des Schmelzpunkts (60°) flüssig wird, bei welchem die

---

garinsäure; er zieht ferner die Formel $C_{36}H_{36}O_4$ der von Laurent und Gerhardt vorgeschlagenen $C_{34}H_{34}O_4$ vor. Die von Heintz ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen der Stearinsäure, sowie die neuen schönen Versuche von Pebal sprechen allerdings zu Gunsten der Formel $C_{36}H_{36}O_4$, die auch in unserem Werke angenommen worden ist.

Was nun die Margarinsäure betrifft, so ist es nicht leicht, an der Existenz eines zwischen der Palmitinsäure C_{32} und der Stearinsäure C_{36} liegenden homologen Gliedes C_{34} zu zweifeln. Die Versuche von Chevreul, obgleich schon alt, sind mit so grosser Genauigkeit ausgeführt worden, dass es, um sie umzustürzen, ganz anderer Beweise bedarf, als die unvollkommenen Beobachtungen des Halle'schen Chemikers. Möge Herr Heintz, anstatt sich auf Bruchtheile von Kohlenstoff und Wasserstoff zu stützen, die er etwas grösser oder kleiner als andere Analytiker erhielt, neue Metamorphosen suchen, mit deren Hülfe die festen fetten Säuren auch noch auf andere Weise, als durch ihren Schmelzpunkt unterschieden werden können, und er wird seine Ansicht leichter zur Geltung bringen, wenn sie in der That eine begründete ist.

(Bemerkungen über denselben Gegenstand siehe Pebal (1854), Ann. der Chem. und Pharm. XCI. p. 140 und 147.)

1) Ueber die Darstellung der von Pebal analysirten Stearinsäure siehe die erwähnte Abhandlung.

2) R. Wagner (1852), Journ. für prakt. Chem. LV. p. 489.

schmelzbarste der beiden Säuren schmilzt (Gottlieb), nach Heintz [1]) verhält sich ein Gemenge von Stearinsäure mit Palmitinsäure, Myristinsäure und Laurinsäure auf dieselbe Weise.

§ 1285. Wasserfreie Phosphorsäure bildet bei ihrer Einwirkung auf Stearinsäure einen eigenthümlichen Körper, der sich von dieser Säure nur durch die Elemente des Wassers zu unterscheiden scheint [2]). Man schmilzt, um diesen Körper zu erhalten, im Wasserbade Stearinsäure mit wasserfreier Phosphorsäure zusammen und zieht das Product mit siedendem Wasser aus. Man erhält so eine gallertartige Masse, die auf dem Wasser schwimmt; von beigemengter Stearinsäure reinigt man sie durch Behandeln mit Kali, in welchem sie fast unlöslich ist. Das Product scheidet sich am Boden in Gestalt eines dicken, braunen Oeles aus, das nur schwierig farblos erhalten werden kann. Nach dem Erkalten erscheint es als eine zerbrechliche kaum krystallinische Masse, welche zwischen 54 und 60° vollständig schmilzt. Sie ist leicht löslich in Aether. Durch Kali wird sie selbst in der Siedehitze nicht merklich angegriffen. Durch Salpetersäure wird sie mit der Zeit in eine wachsähnliche Masse verwandelt.

Die Analyse dieses von drei verschiedenen Darstellungen herrührenden Productes gab:

	Erdmann.			$C_{36}H_{34}O_2$.
Kohlenstoff	80,23	81,03	80,07	81,2
Wasserstoff	13,01	12,88	12,87	12,7

Diesen Analysen zufolge scheint das Product der Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf Stearinsäure die Elemente dieser Säuren H, minus 2 HO zu enthalten.

Phosphorsuperchlorid greift die Stearinsäure bei gelinder Wärme an; die Temperatur des Gemenges steigert sich allmälig bis auf 150°; die anfangs wasserhelle Masse wird plötzlich braun und endlich schwarz, ohne ihre Flüssigkeit zu verlieren. In der Wärme erhält man aus diesem Product Salzsäure, Wasser in kleiner Menge, einen Kohlenwasserstoff, Stearinsäure und ein anderes festes Product, das sich in Alkohol weniger leicht löst als die Stearinsäure (Chiozza).

---

1) Heintz (1854), Poggend. Annal. XCII. p. 588; Journ. für prakt. Chem. LXIII. p. 163.

2) Erdmann (1842), Journ. für prakt. Chem. XXV. p. 500.

§ 1286. Wenn man Stearinsäure mit $^1/_4$ Gewichtstheil Aetzkalk destillirt, so erhält man eine butterähnliche Masse, aus öligen Kohlenwasserstoffen und einem festen Körper bestehend, der die Namen *Stearon*, *Stearen* oder *Margaron*[1]) erhalten hat. Zur Reinigung des Productes scheidet man zuerst vermittelst des Filters und der Presse, den grössten Theil der Oelsubstanz ab, schmilzt nun den Rückstand bei gelinder Wärme und mischt ihn mit Aether; aus der ätherischen Flüssigkeit scheiden sich dann beim Erkalten Krystalle ab, die man durch nochmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Aether reinigt.

Das Stearon bildet farblose, perlmutterglänzende Schuppen, die sich nicht in Wasser, leicht aber in siedendem Alkohol und Aether lösen. Es schmilzt bei 76° (Rowney, Varrentrapp; bei 77° Bussy[2]), Redtenbacher) und erstarrt bei 72° zu einer Krystallmasse. Es ist zerreiblich und wird beim Zerreiben stark elektrisch.

Es gab bei der Analyse:

	Bussy.	*Redtenbacher.*	*Varrentrapp.*	*Rowney.*		
Kohlenstoff	82,20	82,39	82,00	82,51	81,89	81,97
Wasserstoff	13,51	13,86	13,78	13,85	13,66	13,72
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,

Es sind für das Stearon zu einer Zeit, wo man die genaue Zusammensetzung der Stearinsäure noch nicht kannte, verschiedene Formeln vorgeschlagen worden; es scheint aber überflüssig, dieselben anzuführen. In jüngster Zeit glaubte Rowney die Formel $C_{56}H_{56}O_2$ (Theorie 82,35 Kohlenstoff, 13,72 Wasserstoff) annehmen zu müssen, die indessen kaum angenommen werden kann. Derselbe Chemiker nimmt an, dass das Stearon identisch mit dem Myriston (§ 1225) sei.

Bei der Destillation hinterlässt das Stearon stets Kohle.

---

1) Bussy (1834), Journ. de Pharm. XIX. p. 635 und 648; Ann. der Chem. und Pharm. IX. p. 260; Redtenbacher, Ann. der Chem. und Pharm. XXXV. p. 57; Varrentrapp, ibid. XXXV. p. 80; Rowney (1853), Chem. Soc. Quart. Journ. VI. p. 97; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVIII. p. 285; Journ. für prakt. Chem. LIX. p. 493.

2) Bussy unterscheidet Stearon und Margaron, und schreibt ersterem den Schmelzpunkt 77°, letzterem den Schmelzpunkt 86° zu.

Beim Erhitzen von Stearon mit concentrirter Schwefelsäure bildet sich unter Verkohlung schweflige Säure.

Durch siedende Salpetersäure wird es nicht angegriffen; ein Gemenge von Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure zersetzt es aber unter Bildung einer öligen flüchtigen Säure.

Durch wässrige Alkalien wird es weder angegriffen, noch aufgelöst.

Jod wirkt selbst auf schmelzendes Stearon nicht ein. Brom dagegen entwickelt Bromwasserstoffsäure und es bildet sich ein schweres Oel, das mit Wasser zusammengebracht, erstarrt. Wiederholt aus Aether umkrystallisirt, erscheint das Product in glänzenden, zwischen 43 und 45° schmelzenden Krystallen, die unter dem Mikroskop aus federbartähnlichen Büscheln viereckiger Tafeln bestehend erscheinen. Es enthält:

	Rowney.	
Kohlenstoff	59,77	59,95
Wasserstoff	9,78	9,75
Brom	27,93	,,

Rowney deducirt aus diesen Zahlen die Formel $C_{56} H_{54} Br_2 O_2$.

§ 1287. Stearin, stearinsaures Glycerin. Das Stearin findet sich in vielen Fettsubstanzen pflanzlichen und thierischen Ursprungs; in grösserer Menge lässt es sich aus dem Rinds- und Hammeltalg ausscheiden. In andern festen Fetten wie in dem Menschenfett, Schweineschmalz, der Kuhbutter, dem Gänsefett, ist es mit grösseren oder kleineren Quantitäten Margarin (nach Heintz ein Gemenge von Palmitin und Stearin) gemengt. Der feste Theil der Cacaobutter besteht ebenfalls aus Stearin, so dass sich dieses Fett vorzugsweise zur Darstellung von reiner Stearinsäure eignet (Specht und Gössmann).

Es gelingt nur schwierig, durch Ausziehen des Talges mit siedendem Alkohol das Stearin vollständig von dem Oleïn zu befreien. Nach Lecanu verfährt man auf folgende Art[1]: Man schmilzt in einer weithalsigen Flasche im Wasserbade 100 Gr. Hammeltalg, und nimmt es, sobald es geschmolzen ist, aus dem Wasserbade, mischt ein

---

1) Lecanu, Ann. de Chim. et de Phys. LV. p. 192; Ann. der Chemie und Pharm. XII. p. 25; Liebig und Pelouze, ibid. XIX. p. 264; Arzbächer, ibid. LXX. p. 239; Heintz, Poggend. Ann. LXXXVII p. 553; Journ. für prakt. Chem. LXIII. p. 168; Duffy (1853), Chem. Soc. Quart Journ V. p. 303; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVIII. p. 287; Journ. für prakt. Chem. LVIII. p. 358.

gleiches Gewicht Aether hinzu, verschliesst die Oeffnung und schüttelt es damit wohl durch, setzt aufs Neue gleichviel Aether hinzu und schüttelt damit, und wiederholt dies so oft, bis die Lösung nach völliger Abkühlung die Consistenz von Schmalz hat. Der Aether löst das Oleïn, Margarin und sehr wenig Stearin auf; letzteres bleibt als eine körnige Masse zurück, die man auspresst. Das so erhaltene Stearin macht $^1/_5$ vom Gewicht des Hammeltalges aus. Um es vollkommen zu reinigen, wird es wiederholt aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Man betrachtet es als rein, wenn die ätherische Lösung nach dem Verdunsten einen Rückstand giebt, der bei 62° schmilzt.

Vorstehendes Verfahren eignet sich auch zur Darstellung des Stearins aus der Cacaobutter.

Das Stearin krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, die leicht schmelzen und beim Erkalten zu einer nicht krystallinischen, halbdurchscheinenden wachsähnlichen Masse erstarren. Bei hoher Temperatur zersetzt es sich, ohne dass Schwärzung eintritt, unter Bildung von Acroleïn, öligen und gasförmigen Kohlenwasserstoffen und einer festen fetten Säure (Stearinsäure?). Es löst sich in siedendem Alkohol und setzt sich beim Erkalten in Gestalt weisser Flocken ab. Es ist auch löslich in siedendem Aether; bei + 15° löst der Aether nur $^1/_{225}$ seines Gewichtes auf. In Wasser ist es unlöslich.

Heintz fand, dass 100 Th. Stearin 95,50 Th. Stearinsäure und 10,22 Th. Glycerin liefern. Hinsichtlich der Details verweisen wir auf die Abhandlung im Journ. f. pr. Chem. LXIII. p. 168.

Die Analyse des Stearins gab folgende Zahlen [1]:

	Lecanu.	*Liebig u. Pelouze.*	*Arzbächer.*	
	a.	b.	c.	d.
Kohlenstoff	76,95	75,4	78,95	76,18
Wasserstoff	12,38	12,3	12,23	12,28
Sauerstoff	10,67	12,3	8,82	11,64
	100,00	100,0	100,00	100,00

1) Der Schmelzpunkt der analysirten Substanz war nicht gleich: *a* Stearin aus Hammeltalg schmolz bei 62° und gab bei der Verseifung eine Säure, die bei 64° schmolz; *b* Stearin aus Hammeltalg, Mittel mehrerer Analysen, die bei dem Kohlenstoff um $1^1/_2$ Proc. differiren; *c* Stearin aus Rindstalg, bei 60,6° schmelzend; *d* Stearin aus Hammeltalg, bei 60,6° schmelzend; *e* Stearin aus Hammeltalg, bei

	Heintz. e.	*Heintz.* f.	*Duffy.* g.	*Duffy.* g.	*Duffy.* h.	*Duffy.* h.
Kohlenstoff	76,74	76,61	76,53	76,02	76,87	76,87
Wasserstoff	12,42	12,61	12,27	12,10	12,24	12,13
Sauerstoff	10,84	10,78	11,20	11,88	10,89	10,98
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Diese Resultate sind zu verschieden, als dass daraus mit Sicherheit eine Formel gefolgert werden könnte; es scheint übrigens, als habe man noch nie vollkommen reines Stearin analysirt, denn die aus der analysirten Substanz abgeschiedene Säure hatte nie genau den Schmelzpunkt der Stearinsäure.

§ 1288. Für den Schmelzpunkt des Stearins ist überall die Temperatur 62° angegeben; es folgt aber aus den Versuchen von Duffy und Heintz, dass der Schmelzpunkt des nämlichen Stearins solche Variationen zeigt, dass für das Stearin verschiedene Modificationen angenommen werden müssen. Erhitzt man das Stearin nur bis 1—2° über seinen Schmelzpunkt (es sei 63°), so erstarrt es gewöhnlich 2° unterhalb dieses Punktes (bei 61°); erhitzt man es aber bis auf oder mehr Grade über seinen Schmelzpunkt, so erstarrt es gewöhnlich erst bei 12,2° oder 12,8° unterhalb dieses Punktes (bei 51°). Wenn man ein unter den gewöhnlichen Bedingungen erstarrtes Stearin nur bis 2° über seinen Erstarrungspunkt erhitzt, so schmilzt es schon bei dieser Temperatur (bei 53°); aber die nun erstarrte Substanz besitzt sodann den früheren Schmelzpunkt (63°).

Stearin, welches nur bis auf 1—2 Grad über seinen Schmelzpunkt erhitzt worden ist, erstarrt schon, wie bereits angegeben worden ist, 1—2 Grad unterhalb dieses Punktes; dieses Erstarren geht nur allmälig und nicht plötzlich wie bei dem Stearin, das 12° unter seinem Schmelzpunkte erstarrt, vor sich. Das Product ist undurchsichtig und zerreiblich. Das Stearin wird sodann in eine dritte Modification umgewandelt, deren Schmelzpunkt (bei 66,5°) ungefähr 3,5° höher ist als der Schmelzpunkt der gewöhnlichen Modification.

Wir haben demnach drei Schmelzpunkte für das Stearin: einen niederen Schmelzpunkt (51°) für eine Modification α, einen mittleren

61° schmelzend; die Säure daraus schmolz bei 64°; *f* Stearin aus Rindstalg, bei 61,2° und 60,7° schmelzend; *g* Stearin aus Hammeltalg, bei 52°, 64,2° und 69,7° schmelzend; die Säure daraus schmolz bei 66,5°; *h* Stearin aus Rindstalg, bei 51°, 63° und 67° schmelzend.

Schmelzpunkt (63°) für eine Modification β, und einen höheren Schmelzpunkt für eine Modification γ. Nach Duffy bildet dieses letztere das aus Aether krystallisirte Stearin. Nachdem diese Modification geschmolzen ist, bleibt die Masse flüssig bis zum Erstarrungspunkt der Modification α; diese geht durch Schmelzen und sogleich darauf folgendes Erstarren in die Modification β über; letztere geht nach dem Schmelzen beim Erstarren in die Modification α oder γ über, je nachdem es 4 oder nur 1—2° bis über den Schmelzpunkt erhitzt worden ist.

Die specifischen Gewichte dieser drei Modificationen zeigen einige Variationen, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

Schmelzpunkt der Modification.	*Temperatur, bei der das spec. Gewicht ermittelt wurde.*	*Spec. Gewicht der Modificationen.*			*Spec. Gewicht im geschmolzenen Zustande.*
γ.		α.	β.	γ.	
65°	15	0,9872	—	—	—
66,5°	15	0,9877	—	—	—
	15	0,9867	1,0101	1,0178	—
	15	—	—	1,0179	—
69,7°	51,5	0,9600	—	1,0090	—
	65,5	—	—	0,9931	0,9245
	68,2	—	—	0,9746	—

Keine dieser drei Modificationen leitet die Elektricität[1]).

§ 1289. Durch die Alkalien wird das Stearin verseift und in stearinsaures Alkali und in Glycerin verwandelt.

Nach Chevreul erhält man aus 100 Th. Stearin folgende Quantitäten fette Säure und Glycerin:

Stearin	aus	Hammeltalg	8,0	Glycerin	und 94,6	bei 53°	schmelzend.	Säure
,,	,,	Rindstalg	9,8	,,	,, 95,1	,, 52°	,,	,,
,,	,,	Schweineschmalz	9,0	,,	,, 94,65	,, 52°	,,	,,
,,	,,	Gänsefett	8,2	,,	,, 94,4	,, 48,5°	,,	,,
,,	,,	Butter	7,2	,,	,, 94,5	,, 47,5°	,,	,,

Das zu diesen Versuchen benutzte Stearin enthält augenscheinlich noch Palmitin (Margarin) und Oleïn.

Duffy[2]) erhielt mit 100 Th. Stearin von 62,5° mittlerem Schmelzpunkte folgende Resultate:

---

1) Ueber den Schmelzpunkt des Stearins siehe auch Heintz (1854), Journ. für prakt. Chem. LXIII. p. 168.

2) Legt man diese, mit reinstem Stearin angestellten Versuche zu Grunde, so

	I.	II.	III.
Bei 64,7° schmelz. fette Säure	95,76	95,51	95,50
Glycerin.	„	„	8,94.

Heintz fand endlich bei der Zerlegung des chemisch reinen Stearins 95,50 Th. Stearinsäure und 10,22 Th. Glycerin.

Wenn man Stearin mit absolutem Alkohol, welcher Aethyloxyd-Natron (durch die Einwirkung von Natrium auf absoluten Alkohol erhalten) enthält, kocht, so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer Gallerte, aus stearinsaurem Natron und stearinsaurem Aethyloxyd bestehend; Glycerin bleibt in Auflösung. Eine ähnliche Reaction findet mit Stearin und Amylalkohol, welches Amyloxyd-Natron enthält, statt; es bildet sich stearinsaures Natron, stearinsaures Amyloxyd und Glycerin.

Eine Lösung von trocknem Ammoniakgas in absolutem Alkohol greift das Stearin, selbst bei fortgesetztem Sieden nicht an.

Chlor und Brom greifen das Stearin unter Bildung von Substitutionsproducten an; diese Producte haben weniger Consistenz als das Stearin und schmelzen bei weit niedrigerer Temperatur. Lefort[1]) fand darin:

in dem gechlorten Stearin 21,17—21,43 Proc. Chlor;
in dem gebromten Stearin 35,97—35,99 Proc. Brom.

§ 1289 a. Berthelot hat neuerdings[2]) das Stearin auf künstlichem Wege durch directe Vereinigung der Bestandtheile unter Mit-

findet man, dass das Stearin die Elemente von 1 At. Glycerin plus 3 At. Stearinsäure minus 6 At. HO enthält:

$$\underbrace{C_6 H_8 O_6}_{\text{Glycerin.}} + 3\, \underbrace{C_{36} H_{36} O_4}_{\text{Stearinsäure.}} - 6\, HO = \underbrace{C_{114} H_{110} O_{12}}_{\text{Stearin.}}$$

Diese Verhältnisse erfordern 76,85 Kohlenstoff, 12,36 Wasserstoff. Nach dieser Formel würden 100 Th. Stearin 97,73 Stearinsäure geben (eine gleiche Ansicht spricht auch Heintz a. a. O. aus).

Das Stearin lässt sich betrachten als Glycerin $C_6 H_8 O_6$, in welchem 3 At. H durch 3 At. Stearyl ersetzt worden sind: $C_6 H_5 (C_{36} H_{35} O_2)_3 O_6$.

1) Lefort (1853), Journ. de Pharm. (3) XXIV. p. 113; Journ. für prakt. Chem. LX. p. 179; Pharm. Centralbl. 1853 p. 491; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1853 p. 450.

2) Berthelot (1854), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XLI. p. 216; Journ. für prakt. Chem. LX. p. 193; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVIII. p. 304; Pharm. Centralbl. 1853 p. 721, 737; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1853 p. 452.

wirkung von höherer Temperatur dargestellt. Nach diesem Chemiker bildet die (bei 70° schmelzende und nach Chevreul's Methode dargestellte) Stearinsäure mit dem Glycerin drei Verbindungen: das Monostearin, Distearin und Tristearin; letzteres ist mit dem natürlichen Stearin identisch.

Das Monostearin, $C_{44} H_{44} O_8 = C_{38} H_{38} O_4 + C_6 H_8 O_6 - 2 HO$ erhält man, wenn man gleiche Theile Glycerin und Stearinsäure 26 Stunden lang bei 200° erhitzt. Das Glycerin und die Säure bleiben getrennt, ohne dass sie sich gegenseitig zu lösen scheinen. Die erzeugte neutrale Substanz ist ebenfalls unlöslich in Glycerin. Nach dem Erkalten trennt man die auf dem Glycerin schwimmende feste Schicht, schmilzt sie, setzt etwas Aether hinzu, dann gelöschten Kalk, um die nicht gebundene Säure abzuscheiden und erhitzt $^1/_4$ Stunde lang bei 100°. Hierauf zieht man mit siedendem Aether aus.

Das so erhaltene Monostearin erscheint als eine in kaltem Aether sehr wenig lösliche neutrale Substanz, welche in feinen, das Licht doppelt brechenden Nadeln krystallisirt. Diese mikroskopischen Nadeln gruppiren sich gewöhnlich zu abgerundeten Körnern. Das Monostearin schmilzt bei 61° und erstarrt bei 60°. In der Toricellischen Leere ist es unverändert flüchtig. An der Luft erhitzt, fängt es an zu verdampfen, sodann zersetzt es sich unter Bildung von Acroleïn. Es brennt mit weisser, stark leuchtender Flamme.

Drei Analysen des Monostearins gaben folgende Zahlen:

	Versuch.	*Theorie.*
Kohlenstoff	70,4	70,4
Wasserstoff	12,0	11,7
Sauerstoff	16,6	17,9
	100,0	100,0.

Mit Bleioxyd bei 100° behandelt, verseift es sich in wenigen Stunden und bildet wieder Glycerin und bei 70° schmelzende Stearinsäure. Das Gewicht des so regenerirten Glycerins beträgt fast ein Viertel vom Gewicht des Glycerins.

Wird es 106 Stunden lang bei 100° mit concentrirter Salzsäure in Berührung gelassen, so zersetzt es sich fast genau in Glycerin und Stearinsäure. Mit Alkohol gemischte Essigsäure zersetzt es unter denselben Umständen nicht. Diese Reactionen hat es mit dem natürlichen Stearin gemein. Man erhält eine ähnliche Verbindung, wenn man das Gemenge von syrupartigem Glycerin und Stearinsäure bei

100° mit salzsaurem Gase sättigt; die so erhaltene Verbindung schmilzt bei 47° und enthält salzsaures Glycerin (§ 516a), das nicht gut abgeschieden werden kann.

Das Distearin, $C_{78}H_{76}O_{10} = 2C_{36}H_{36}O_4 + C_6H_8O_6 - 4HO$. Man erhält es, indem man ein Gemenge von gleichen Theilen Glycerin und Stearinsäure 114 Stunden lang bei 100° erhält. Man reinigt es durch Kalk und Aether, wie das vorhergehende Salz. Es bildet eine neutrale, weisse, körnige Substanz, welche unter dem Mikroskope als aus schiefen, abgeplatteten, das Licht doppelt brechenden Lamellen bestehend erscheint. Es schmilzt bei 58° und wird bei 55° wieder fest. Beim Erhitzen giebt es Acroleïn. Bei 100° mit Bleioxyd behandelt, bildet es wieder Glycerin und bei 70° schmelzende Stearinsäure.

Denselben Körper erhält man, wenn man entweder das Gemenge von Glycerin und Stearinsäure 7 Stunden lang bei 275° erhitzt, oder 1 Th. Monostearin mit 3 Th. Stearinsäure bei 270°, oder endlich natürliches Stearin mit überschüssigem Glycerin 24 Stunden lang bis 200° erhitzt.

Bei der Analyse gab das Distearin folgende Resultate[1]:

	a.		*b.*	*c.*		*Theorie.*
Kohlenstoff	72,05	72,0	72,1	73,3	72,2	75,0
Wasserstoff	12,34	12,7	12,5	12,6	12,5	12,1
Sauerstoff	15,61	15,3	15,4	14,1	15,3	„
	100,00	100,0	100,0	100,0	100,0.	

Das Tristearin, $C_{114}H_{110}O_{12} = 3C_{36}H_{36}O_4 + C_6H_8O_6 - 6HO$ entsteht, wenn man Monostearin mit dem 15—20fachen seines Gewichtes Stearinsäure einige Stunden lang bis 270° erhitzt. Es wird Wasser ausgeschieden, welches an dem oberen Theile der Röhre sich verdichtet. Die Verbindung entsteht nicht durch einfache Schmelzung; sie verlangt Mitwirkung der Zeit. Man reinigt diese Substanz mit Kalk und Aether wie die vorhergehenden. Das Tristearin ist neutral und besitzt die Zusammensetzung des neutralen Stearins (Heintz und Berthelot).

Berthelot nimmt die Existenz eines *Stearochlorhydrins* an, das man vermittelst Stearinsäure, Salzsäure und Glycerin erhält. Es ist

1) Die zur Analyse angewendete Substanz war auf folgende Weise dargestellt worden; *a* bei 100°; *b* bei 270°; *c* aus Monostearin und Stearinsäure.

krystallinisch und schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisiren in Aether bei 28°; es scheint $C_{42}H_{41}ClO_6$ zu enthalten:

$$C_{42}H_{41}ClO_6 = C_{36}H_{36}O_4 + HCl + C_6H_8O_6 - 4\,HO.$$

Es gab bei der Analyse:

	Berthelot.	*Theorie.*
Kohlenstoff	65,0	64,6
Wasserstoff	11,9	10,5
Chlor	11,1	90,1
Sauerstoff	,,	15,8
		100,0.

Metallderivate der Stearinsäure. Stearinsaure Salze.

§ 1290. Nach der von uns für die Stearinsäure angenommenen Formel ist diese Säure einbasisch; ihre neutralen Salze haben die Formel:

$$C_{36}H_{35}MO_4 = C_{36}H_{35}O_3,\ MO.$$

Es giebt auch saure stearinsaure Salze der Alkalien, die durch die Einwirkung von überschüssigem Wasser auf die neutralen stearinsauren Salze entstehen.

Die neutralen stearinsauren Alkalien lösen sich in einer kleinen Menge Wasser auf; die Lösung ist dick und schäumt beim Schütteln; sie reagirt alkalisch. Die andern stearinsauren Salze sind in Wasser unlöslich. Wasser, das Salz aufgelöst enthält, löst die stearinsauren Salze nur in kleiner Menge auf; deshalb kann man diese letzteren aus ihrer wässrigen Lösung auch durch Zusatz eines leicht löslichen Salzes, z. B. des Kochsalzes fällen. Die stearinsauren Alkalien sind löslich in Alkohol, leichter in der Wärme als in der Kälte. Der Aether löst sie nicht auf; er entzieht den sauren stearinsauren Salzen die überschüssige Säure und verwandelt sie in neutrale Salze.

Die stearinsauren Alkalien sind in Alkohol etwas weniger löslich als die margarinsauren Alkalien.

Das stearinsaure Kali und Natron bildet den Hauptbestandtheil der meisten *Seifen* (§ 1296 a). Die Stearinsäure hat so grosse Neigung, saure Salze zu bilden, dass man nur die Lösung der neutralen stearinsauren Alkalien mit viel Wasser zu verdünnen braucht, um das saure Salz in glänzenden Schuppen sich abscheiden zu sehen; die wässrige Flüssigkeit nimmt freies Alkali auf und enthält eine kleine Menge des

neutralen Salzes gelöst. Auf dieser Reaction beruht die Anwendung der Seife zum Reinigen der Wäsche: das durch die Einwirkung des Wassers auf die Seife ausgeschiedene freie Alkali löst die Unreinigkeiten auf.

Die stearinsauren Salze sind im Allgemeinen leicht schmelzbar und zersetzen sich bei höherer Temperatur und Bildung flüssiger Kohlenwasserstoffe und eines kohligen Rückstandes, welcher die Base entweder frei, oder reducirt, oder als kohlensaures Salz enthält.

Stearinsaures Ammoniak. α) Das *neutrale Salz* entsteht, wenn man Stearinsäure in einer Atmosphäre von Ammoniak stehen lässt, bis keine Absorption mehr stattfindet. Es ist weiss, fast geruchlos und von alkalischem Geschmack; in einer Ammoniakatmosphäre kann es sublimirt werden; während des Sublimirens verliert es einen Theil seines Ammoniaks, den es beim Erkalten wieder aufnimmt. Bei der Destillation giebt es zuerst Ammoniak, sodann ein empyreumatisches Sublimat, das vielleicht Stearamid enthält.

Wenn man krystallisirte Stearinsäure unter Ammoniak in einem verschlossenen Gefässe einige Stunden lang stehen lässt, so verbinden sich beide, ohne dass die Schuppen der Säure anscheinend verändert werden; das flüssige Ammoniak, in welchem sie befindlich waren, enthält keine Spur des Salzes gelöst.

Löst man in der Wärme einen kleinen Theil in Ammoniak auf, so krystallisirt das Salz beim Erkalten in Blättchen. Die warm gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte.

β) Das *saure Salz* bildet sich durch Austrocknen des neutralen Salzes an der Luft: es verdampft Ammoniak und das zweifach stearinsaure Salz bleibt als geruchlose, fett anzufühlende Masse zurück.

Krystallisirt erhält man es, wenn man die ammoniakalische und warme Lösung des neutralen Salzes in eine grosse Menge siedenden Wassers giesst; beim Erkalten setzt es sich in perlmutterglänzenden Schuppen ab.

Man erhält es auch durch Schütteln des neutralen Salzes mit kaltem Wasser.

Es bildet äusserst feine, glänzende, in siedendem Wasser wenig lösliche Schuppen.

Stearinsaures Kali. α) Das *neutrale Salz*, $C_{36}H_{35}KO_4$. Man stellt dieses Salz dar, indem man Stearinsäure mit einer Lösung einer gleichen Gewichtsmenge von Kali in 20 Th. Wasser digerirt; beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich das neutrale stearinsaure

Kali in Krystallkörnern ab. Man presst dieselben aus und krystallisirt sie aus Alkohol um; man erhält so glänzende, sich fettig anfühlende Blättchen von alkalischem Geschmacke. Mischt man dieses Salz mit 10 Th. kaltem Wasser, so erstarrt es nach und nach zu einer zähen Masse, indem das Salz durch das Wasser zersetzt wird; auf Zusatz von grösseren Mengen Wasser, scheiden sich Krystallschuppen des sauren Salzes ab. Dieselbe Zersetzung findet auch auf Zusatz von viel Wasser zu der alkoholischen Lösung statt.

Das neutrale stearinsaure Kali löst sich in $6^2/_3$ Th. siedendem absolutem Weingeist. Bei 66^0 braucht es zu seiner Lösung 10 Th. Alkohol von 0,821; bei 55^0 trübt sich die Lösung und erstarrt bei 38 zu einer Masse. 100 Th. Alkohol lösen in der Kälte nur 0,432 Th. des Salzes auf. Es ist in Aether, selbst in siedendem, nur sehr wenig löslich; 100 Th. siedender Aether lösen nur 0,16 Th. des Salzes auf. Bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorür auf stearinsaures Kali bildet sich, wie es scheint, Stearylchlorür $C_{36}H_{35}O_2$, Cl, das beim Behandeln mit alkoholhaltigem Aether in Stearinsäureäther (§ 1292) übergeht [1]).

β) Das *saure Salz*, $C_{36}H_{35}KO_4$, $C_{36}H_{36}O_4$ (?) wird durch Zersetzen des neutralen Salzes durch Zusatz von 1000 Th. oder noch mehr Wasser erhalten. Man presst es aus und trocknet es, und löst es in siedendem Alkohol, bei dessen Erkalten es sich in geruchlosen, sich fettig anfühlenden, silberglänzenden Schuppen absetzt. Es schmilzt bei 100^0 nicht. In kaltem Wasser bleibt es unverändert; wenn man es aber mit 1000 Th. Wasser sieden lässt, so erhält man eine milchige Flüssigkeit, die das neutrale Salz gelöst und ein übersaures Salz suspendirt enthält; gegen 75^0 klärt sich die Flüssigkeit; bei 67^0 trübt sie sich von Neuem. Filtrirt man die siedende Flüssigkeit ab, so bleibt das übersaure Salz auf dem Filter zurück.

100 Th. absoluten Alkohols lösen in der Siedehitze 27 Th. des sauren Salzes auf, bei 24^0 bleibt aber nur 0,36 Th. gelöst; in Folge der Neigung des Alkohols, das saure Salz in neutrales Salz umzuwandeln und Stearinsäure aufgelöst zu halten, enthält der aufgelöst bleibende Theil ein Salz, das noch mehr Stearinsäure enthält, als das krystallisirte Salz.

Löst man das zweifach stearinsaure Salz in wässerigem, sieden-

---

1) Pebal (1854), Ann. der Chemie und Pharm. XCI. p. 153.

dem Alkohol und mischt man diese Lösung tropfenweise mit blauer Lakmustinctur, so wird dieselbe zuletzt durch überschüssige Säure geröthet. Setzt man dann zu der Flüssigkeit eine grössere Menge Wasser, so wird sie in Folge der Fällung eines übersauren Salzes und des Freiwerdens von Alkali wieder blau.

γ) Das *vierfachsaure Salz* (?) bildet sich durch Ausziehen des zweifach sauren Salzes mit siedendem Wasser. Es schmilzt in siedendem Wasser und erstarrt beim Erkalten. In kaltem Wasser schwillt es auf. Löst man es in siedendem Alkohol, so zerfällt es in saures Salz, das sich absetzt und in Stearinsäure, die aufgelöst bleibt.

Stearinsaures Natron. α) Das *neutrale Salz*, $C_{36} H_{35} Na O_4$ erhält man rein, indem man in der Wärme Stearinsäure in Alkohol auflöst und zu der siedenden Lösung nach und nach eine wässrige concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali setzt, so lange als noch Aufbrausen stattfindet. Man dampft zur Trockne und behandelt den fein gepulverten Rückstand mit siedendem Alkohol. Die Lösung wird filtrirt, um das überschüssige kohlensaure Natron abzuscheiden, und zu der filtrirten Flüssigkeit noch warm ungefähr der achte Theil siedendes Wasser gesetzt. Beim Erkalten der Flüssigkeit erstarrt das stearinsaure Natron zu einer gallertartigen Masse, die endlich krystallinisch wird.

Das neutrale Salz löst sich in 20 Th. siedendem Alkohol von 0,821; bei 10° braucht es zu seiner Lösung 500 Th. des nämlichen Alkohols; 1 Th. Salz in 10 Th. siedendem Wasser gelöst, bildet bei 90° eine fast durchsichtige, zähe Flüssigkeit, die bei 62° zu einer dicken Masse erstarrt. Auf Zusatz von viel Wasser, scheidet sich saures stearinsaures Natron aus.

β) Das *saure Salz* wird als weisser, in Wasser unlöslicher, in Alkohol leicht löslicher Niederschlag erhalten, wenn man das neutrale Salz in 2000—3000 siedendem Wasser löst und die Flüssigkeit erkalten lässt. Die weingeistige Lösung dieses Salzes röthet Lakmus; auf Zusatz von Wasser wird der rothe Lakmus wieder blau.

Stearinsaurer Baryt, $C_{36} H_{35} Ba O_4$. Man erhält ihn rein, indem man Chlorbaryum in der Wärme mit einer weingeistigen Lösung von neutralem stearinsaurem Natron fällt. Er bildet sich gleichfalls beim Mischen einer warmen weingeistigen Lösung von Stearinsäure mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Baryt

in warmem Wasser. Im letzteren Falle scheidet sich, wenn die Lösungen hinreichend verdünnt sind, der stearinsaure Baryt krystallinisch aus.

Dieses Salz erscheint als ein weisses, krystallinisches Pulver, das unter dem Mikroskope aus Schuppen bestehend erscheint. Im trocknen Zustande zeigt es Perlmutterglanz. Beim Erhitzen zersetzt es sich, bevor es schmilzt.

Bei der Analyse gab es:

	Chevreul.	*Heintz.*			*Theorie.*
Baryt	22,30	21,31	21,66	21,86	21,76

Stearinsaurer Strontian, $C_{36}H_{35}SrO_4$. Er ähnelt dem Barytsalz und wird gleichfalls durch doppelte Zersetzung dargestellt.

Stearinsaurer Kalk, $C_{36}H_{35}CaO_4$. Er bildet sich eben so wie die beiden vorhergehenden beim Mischen eines Kalksalzes mit einer weingeistigen Lösung von stearinsaurem Kali oder Natron.

Stearinsaure Magnesia, $C_{36}H_{35}MgO_4$. Man erhält sie durch Fällen von stearinsaurem Natron mit schwefelsaurer Magnesia. Man stellt sie ferner dar durch Auflösen von Stearinsäure in siedendem Alkohol, Uebersättigen der Lösung mit Ammoniak, Zusatz von Salmiak und eines überschüssigen Magnesiasalzes. Es bildet sich dadurch ein weisser, voluminöser Niederschlag, den man zuerst mit Alkohol, dann mit Wasser wäscht. In siedendem Wasser löst er sich ziemlich leicht; aus der Lösung setzen sich beim Erkalten sehr leichte, dünne, in kaltem Alkohol fast unlösliche Blättchen ab. In der Wärme schmilzt er, bevor er sich zersetzt.

Stearinsaures Kupferoxyd, $C_{36}H_{35}CuO_4$. Es wird durch doppelte Zersetzung erhalten. Es ist ein amorphes, voluminöses, hellblaugrünes Pulver. Bei höherer Temperatur schmilzt es zu einer grünen Flüssigkeit, wobei es zum Theil verändert wird.

Bei der Analyse gab es:

	Heintz.				*Theorie.*
Kupferoxyd	12,44	12,51	12,65	12,73	12,61.

α) Das *neutrale Salz*, $C_{36}H_{35}PbO_4$ bildet sich beim Fällen einer weingeistigen Lösung von stearinsaurem Natron mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd, die mit Essigsäure angesäuert worden ist. Das Ansäuern ist unerlässlich, weil ausserdem eine veränderliche Menge des basischen Salzes niedergeschlagen werden

würde. Der Niederschlag ist sehr voluminös und wird beim Austrocknen schwer; einmal getrocknet, wird er durch Wasser nicht mehr benetzt, wenn er nicht vorher mit Alkohol befeuchtet worden ist. Gegen 125⁰ schmilzt er zu einer durchscheinenden zähen Masse. Siedender Alkohol löst nur sehr kleine Mengen auf; eben so siedender Aether. In siedendem Terpentinöl löst er sich aber in allen Verhältnissen und scheidet sich beim Erkalten gallertartig aus.

Das neutrale stearinsaure Bleioxyd gab bei der Analyse:

	Chevreul.	*Redtenbacher.*	*Heintz.*			*Theorie.*
Bleioxyd	29,5	29,55	27,08	26,8	26,98	26,8.

β) Das *saure Salz*, $C_{36}H_{35}PbO_4$, $C_{36}H_{36}O_4$ (?) wird nach Chevreul erhalten, indem man 100 Th. Stearinsäure mit 21 Th. Bleioxyd zusammenschmilzt. Die Verbindung ist weiss, opalisirend und durchsichtig, so lange sie flüssig ist; im festen Zustande ist sie hellgrau und von strahligem Bruche. Sie schmilzt zwischen 95 und 100⁰. Zu ihrer Lösung bedarf sie 60 Th. siedenden Alkohols von 0,823; die Lösung reagirt sauer und enthält fast stets überschüssige Stearinsäure, während neutrales Salz ungelöst zurückbleibt. Aether von 0,737 entzieht dem sauren Salze einen Theil der Stearinsäure.

In der Wärme löst sich das zweifach stearinsaure Bleioxyd in Terpentinöl vollständig auf; die gesättigte Lösung wird beim Erkalten gallertartig.

γ) Das *basische Salz*, $C_{36}H_{35}PbO_4$, 3 PbO (?) wird durch Kochen von Stearinsäure mit einer Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd bei Abschluss der Luft dargestellt. Es bildet eine weisse, harte, durchscheinende und leicht schmelzbare Masse. Chevreul erhielt bei der Analyse dieses Salzes 46,0 Proc. Bleioxyd.

Stearinsaures Silberoxyd, $C_{36}H_{35}AgO_4$. Man erhält es als weissen, sehr voluminösen Niederschlag, wenn man stearinsaures Silberoxyd mit einer Lösung von neutralem stearinsaurem Alkali fällt.

Bei der Analyse gab es:

	Redtenbacher.		*Laurent u. Gerhardt.*		*Heintz.*		*Theorie.*
Kohlenstoff	54,3	54,5	,,	,,	54,93	54,87	55,24
Wasserstoff	9,0	9,0	,,	,,	8,89	9,17	8,95
Sauerstoff	28,8	28,5	28,75	28,52	27,62	27,61	27,62.

Stearinsaures Quecksilber. *α*) Das *Oxydulsalz* wird durch Fällen von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit einer Lösung von stearinsaurem Kali erhalten. Es ist ein weisses, körniges Pulver, das beim Austrocknen grau wird, sich nicht in Wasser und kaltem Weingeist, wenig in siedendem Weingeist und leicht in Aether löst. Es ist schmelzbar.

β) Das *Oxydsalz* ist ein weisses Pulver, das zwischen den Fingern sich erweicht. Man erhält es vermittelst salpetersauren Quecksilberoxydes.

§ 1291 a. Seifen. Nach dem wissenschaftlichen Sprachgebrauche versteht man unter dem Namen *Seifen* alle Salze der fetten Säuren. Im engeren Sinne drückt das Wort Seife das Erzeugniss aus, welches aus der Einwirkung des Kalis oder Natrons auf die Glyceride (§ 515) d. h. auf die natürlichen Fette und Oele hervorgeht; diese Erzeugnisse bestehen zum grössten Theile aus stearinsaurem, palmitinsaurem und ölsaurem Kali und Natron.

Man unterscheidet harte und weiche Seifen.

In Frankreich und anderen Ländern Südeuropa's fabricirt man die harten Seifen vermittelst Aetznatron und geringem Olivenöl; im nördlichen Europa stellt man sie aus Talg, Palmöl und anderen Fettsubstanzen, entweder durch directe Behandlung derselben mit Aetznatron, oder durch Verseifen mit Kali und Zersetzen der Kaliseife durch Kochsalz dar.

Die Fabrikation der Seifen geschieht noch häufig in Deutschland auf folgende Weise:

Zur Beschreibung des Ganges bei der Seifensiederei nehmen wir als Beispiel die *Talgseife*. Zur Darstellung derselben bedient man sich eiserner Kessel. In die Kessel bringt man Aetzkalilauge, welche die erforderliche Concentration haben muss. Die Lauge stellt man durch Behandeln von Holzasche, seltener Pottasche mit Aetzkalk dar; die stärkste Lauge von 1,19 spec. Gewicht heisst die *Feuerlauge*, die von 1,07 spec. Gewicht die *Abrichtelauge* und die noch dünnere die *schwache Lauge*. Zu der Aetzkalilauge bringt man den Talg und unterhält unter fortwährendem Umrühren ein mässiges Sieden, wobei Feuerlauge nachgegossen wird. In dem Masse, als die Seifenbildung vor sich geht, bildet sich ein milchähnliches Gemenge des Talges mit dem Kali, in welchem beide Bestandtheile, obgleich nicht chemisch mit einander verbunden, dennoch nicht unterschieden wer-

den können. Die Masse nimmt an Consistenz zu, bis endlich daraus der *Seifenleim* entstanden ist; derselbe erscheint als eine klare, syrupähnliche Flüssigkeit, die nach dem Erkalten eine durchsichtige, gallertartige Masse darstellt. Wenn dieser Zeitpunkt gekommen ist, ist die *Seifenbildung* vor sich gegangen und man schreitet zur Operation des *Aussalzens*, welche darin besteht, der heissen Masse Kochsalz zuzusetzen. Der Seifenleim gerinnt durch das Aussalzen zu einer weissen, griesartigen Masse. Nach längerem Stehen scheidet sich unter dieser Masse eine Flüssigkeit, die sogenannte *Unterlauge* ab, die abgelassen wird. Ist eine Vorrichtung zum Ablassen nicht vorhanden, so schöpft man die Seife in den Kühlbottich. Der Zweck des Aussalzens ist, die Kaliseife durch das Kochsalz in Natronseife zu verwandeln, indem sich Chlorkalium bildet, das in der Unterlauge gelöst bleibt; ausserdem bewirkt das Aussalzen, dass die Seife von einer Wassermenge befreit wird, welche die späteren Laugenzusätze bis zur Unwirksamkeit verdünnen würde. Der gewonnene Seifenleim kommt darauf in den Kessel zurück, es wird eine schwächere Lauge, die Abrichtelauge darauf gegossen und bis zum Sieden erhitzt. Die Seife löst sich abermals in einem klaren Leime auf, der aber zum grössten Theile aus Natronseifenleim besteht. Während des Siedens wird fortwährend Kalilauge zugesetzt, bis die Seife endlich mit Kali gesättigt ist. Ehe dies aber geschieht, ist ein wiederholtes Aussalzen erforderlich. Durch das Einkochen wird die Seife immer mehr und mehr concentrirt. Wenn der Schaum zusammensinkt, die Seife aufpoltert und im Kerne siedet, schöpft man sie von Neuem von der Unterlauge hinweg in die Kühlbütte. Damit die Vereinigung des Kernes zu einer zusammenhängenden, gleichförmigen Masse vor sich gehe, ist erforderlich, dieselbe vor dem Erkalten mit einem eisernen Stabe zu schlagen. Durch das Schlagen und Hin- und Herfahren mit dem eisernen Stabe wird die Seife marmorirt und erhält die sogenannten Mandeln oder Blumen. Die glattweisse, nicht marmorirte Seife erhält man, wenn man die Ausscheidung des Flusses in Adern und Gruppen durch rasches Abkühlen zu verhindern sucht.

Seitdem man angefangen hat, nicht mehr rohen Talg zu verseifen, und seitdem man Soda aus Kochsalz darstellt, tritt die ältere Methode der Seifensiederei mittelst ausgelaugter Holzasche immer mehr in den Hintergrund.

Die *Olivenölseife* wird in südlichen Gegenden, in denen der Oelbaum cultivirt wird, mit Baum- oder Olivenöl bereitet, zu welchem man ungefähr 5 Proc. Mohnöl gesetzt hat. Die Verseifung wird mittelst Natron vorgenommen. Die Operation der Darstellung geht auf dieselbe Weise wie bei der Talgseife vor sich, nur findet dabei der Unterschied statt, dass das Aussalzen hinwegfällt. Beabsichtigt man aus dem Seifenleim bläuliche Seife zu fabriciren, so setzt man gegen das Ende des Siedens etwas Eisenvitriol in den Kessel; je mehr man Eisenvitriol anwendet, desto dunkler fällt die blaue Farbe der Seife aus. Die Entstehung dieser Farbe geht auf folgende Weise vor sich. Das freie Natron der Seife zersetzt den Eisenvitriol und fällt daraus schmutzig graues Eisenoxydul-Oxyd. Indem auf diesen Niederschlag das in der künstlichen Soda stets enthaltene Schwefelnatrium einwirkt, bildet sich ein schwarzes Schwefeleisen, welches die von den unzersetzten Eisensalzen herrührende Färbung dunkler macht. Diese bläuliche Färbung ist aber für das Auge nicht angenehm, man sucht deshalb diese Färbung in Adern hervorzubringen, was durch das Marmoriren bewirkt wird. Das *Marmoriren der Oelseife* gründet sich auf die Eigenschaft, dass die durch Zersetzung eines Theiles des Eisenvitriols entstandene Eisenseife bei niedriger Temperatur schwer löslich ist. Sie scheidet sich demnach aus und sinkt wegen ihres höheren specifischen Gewichtes bei ruhigem Stehenlassen des Seifenleimes zu Boden. Hat sich die Eisenseife am Boden des Kessels angesammelt, so wird die Masse nach einigem Erkalten, vermittelst eines Rührscheites umgerührt. Durch das Umrühren entsteht die Marmorirung der Seife. Durch die Einwirkung der Luft wird das Schwefeleisen allmälig in basisch schwefelsaures Eisenoxyd verwandelt und dadurch die Marmorirung braungelb gefärbt.

Weiche oder *Schmierseifen* nennt man zum Unterschied von den festen Seifen diejenigen Seifen, die an der Luft nicht austrocknen, sondern aus derselben Wasser an sich ziehen und eine Gallerte bilden. Sie werden im Allgemeinen vermittelst solcher Oele, die weniger Margarin als das Baumöl enthalten, wie des Fischthranes, und vermittelst Kali bereitet. Wegen ihrer geringen Consistenz lösen sie sich leicht in Wasser auf. Sie bestehen nicht, wie die festen Seifen, aus stearin-, palmitin- und ölsaurem Natron, sondern aus einer Auflösung von ölsaurem Kali in Lauge. Weil der Reinigungsprocess durch das Aussalzen unterbleiben muss, so

kann die Lauge nicht von der fertig gebildeten Seife getrennt werden.

Zur *Fabrikation der Schmierseifen* verwendet man hauptsächlich Thran, zuweilen auch Hanföl, Rapsöl, Lein- und Mohnöl. Das Sieden der Seife beginnt damit, dass man das Oel mit der Lauge so lange sieden lässt, bis eine vollständige Vereinigung vor sich gegangen ist. Darauf bewirkt man unter Zusatz von stärkerer Kalilauge das *Garsieden*, bis die Seife als klarer, durchsichtiger Leim erscheint. Durch das Garsieden ist die chemische Verbindung vor sich gegangen und die Seife ist bis auf den Wassergehalt, der zu gross oder zu gering sein kann, fertig. Bei Anwendung von Hanföl erhält die Schmierseife eine grünliche Farbe. Diese grünliche Farbe ist allgemein beliebt und gilt als Kennzeichen der Güte der Seife, man pflegt deshalb auch die aus den gelben Oelen gewonnenen Seifen durch Zusatz von einer geringen Menge vorher gepulverten und in Schwefelsäure gelösten Indigos blau zu färben. Um die Schmierseife schwarz zu färben, benutzt man Eisenvitriol und Blauholz- oder Galläpfelabkochung.

Das Palmöl verseift man häufig durch concentrirte Natronlaugen *auf kaltem Wege*.

Die Kali- und Natronseifen sind in siedendem Wasser und Alkohol leicht löslich. Setzt man zu der wässrigen Lösung überschüssiges Wasser, so bildet sich ein perlmutterglänzender Niederschlag von saurem stearinsaurem oder palmitinsaurem Alkali, während freies Alkali in Lösung bleibt (§ 1290). Auf dieser Eigenschaft beruht die Anwendung der Seife als Reinigungsmittel.

Alle Seifen sind Gemenge von stearinsaurem, palmitinsaurem und ölsaurem Natron oder Kali, in veränderlichen Verhältnissen. Die Natronseifen sind immer consistenter und werden vom Wasser weniger angegriffen als die Kaliseifen; auf der anderen Seite sind diejenigen Seifen, in denen die ölsauren Salze vorherrschen, weniger consistent, als die mit festen fetten Säuren gebildeten Seifen. Das stearinsaure (palmitinsaure und margarinsaure) Natron lässt sich als der Typus der harten Seifen betrachten; dieses Salz erleidet keine merkliche Veränderung, wenn es in 10 Th. Wasser zerrührt wird, das stearinsaure Kali dagegen erzeugt unter gleichen Verhältnissen ein dickes, gallertartiges Gemisch. Das ölsaure Natron löst sich in 10 Th. Wasser; das ölsaure Kali löst sich schon in 4 Th. und bildet

mit 2 Th. eine Gallerte; letzteres zieht die Feuchtigkeit aus der Luft mit solcher Begierde an, dass 100 Th. dieses Salzes in feuchter Luft 162 Th. Wasser absorbiren (Chevreul).

Jede Seife enthält veränderliche Mengen von Wasser. Die harten Seifen verlieren an der Luft zum Theil ihr Wasser. Durch Aufbewahren in Salzwasser nehmen sie dieses Wasser wieder auf; diesen Kunstgriff wenden häufig die Seifenfabrikanten an, um das Gewicht der weissen Seife zu vermehren.

Die marmorirte Seife nimmt nur eine gewisse Menge Wasser auf, bei zu viel Wasser setzt sich die Marmorirung ab. Die Schmierseifen enthalten das meiste Wasser.

Der Gehalt der käuflichen Seifen an Alkali, fetten Säuren und Wasser geht aus folgenden Bestimmungen hervor:

	Thénard.		
	Schmierseife.	*Weisse Seife.*	*Marmorirte Seife.*
Natron oder Kali	9,5	4,6	6,0
Fette Säuren	44,0	50,2	64,0
Wasser	46,5	45,2	30,0
	100,0	100,0	100,0[1]).

§ 1291 b. Zur Bestimmung des Handelswerthes der Seifen sind verschiedene Methoden vorgeschlagen worden[2]). Nach Alex. Müller in Chemnitz[3]) löst man 2—3 Gr. Seife in einem tarirten Becherglase in 80—100 Kubikcent. Wasser durch Erwärmen im Wasserbade, und fügt nach und nach mittelst einer Bürette, 3—4 Mal mehr verdünnte Schwefelsäure hinzu, als zur Zersetzung der Seife erforderlich ist. Nach der vollständigen Abscheidung der fetten Säuren lässt man erkalten, filtrirt durch ein befeuchtetes, bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter und wäscht mit Wasser aus bis zum Verschwinden der sauren Reaction. Das Filter mit dem Inhalte wird in einem gewogenen Becherglase im Wasserbade getrocknet und gewogen, wo man sodann nach Abzug des Glases und Filters das Gewicht der Fettsäure erfährt. Die saure, von den fetten Säuren abgelaufene Flüssigkeit wird mit Lakmustinctur gefärbt und bis zur eintretenden Bläuung mit einer titrirten alkalischen Flüssigkeit

---

1) Vergl. Knapp, Lehrb. der chem. Technologie Bd. I. p. 376.

2) Vergl. Gottlieb, Polizeilich-Chem. Skizzen I. Leipzig 1853.

3) Alex. Müller (1852), Journ. für prakt. Chem. LVII. p. 451; Pharm. Centralbl. 1853 p. 255; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 746.

(Zuckerkalk oder Natronlauge) versetzt. Aus der Differenz der auf die früher zugegossene Schwefelsäure berechneten und der bei dem letzten Versuche verbrauchten Menge der alkalischen Flüssigkeit lässt sich der Gehalt der Seife an wirksamen Alkali berechnen.

Nach Bolley [1]) zersetzt man etwa 1 Gr. der Seife in einem kleinen Becherglase mit Aether und Essigsäure, wo sich schnell zwei Schichten bilden, deren obere ätherische die fette Säure (oder Harz), die untere wässrige das essigsaure Alkali und die Salze der Seife enthält, während unlösliche Beimengungen, je nach ihrer Beschaffenheit in verschiedener Form abgeschieden sind. Mittelst einer Pipette trennt man beide Flüssigkeitsschichten genau von einander: die ätherische Lösung wird im tarirten Bechergläschen im Wasserbade verdunstet und die zurückbleibende fette Säure (oder Harz) gewogen, deren Schmelzpunkt vermittelst eines kleinen Thermometers ermittelt werden kann. Die wässrige Schicht giebt nach dem Verdunsten und Glühen nach der gewöhnlichen Methode das Gewicht der Alkalien (des Kochsalzes und schwefelsauren Natrons).

§ 1291 c. Die übrigen Seifen, die nicht Kali oder Natron zur Base haben, sind in Wasser und Alkohol unlöslich.

Die *Kalkseife* spielt eine wichtige Rolle in der Stearinkerzenfabrikation.

Die *Eisenseife* (oder vielmehr ein Gemenge von Eisenseife und Kupferseife), durch Fällen einer Lösung von 1 Th. Eisenvitriol und 4 Th. Kupfervitriol mit einer Lösung von Leinöl-Natronseife erhalten, wird in Leinölfirniss oder Terpentinöl gelöst zum Bronziren und Brüniren verwendet [2]).

Die *Bleiseife* bildet die Basis der Pflaster und führt in den Pharmacopöen die Namen *Emplastrum lithargyri simplex* oder *Empl. diachylon simplex*. Fast alle Pharmacopöen schreiben zur Darstellung der Bleiseife die Anwendung von Olivenöl, Bleiglätte und Wasser vor, welche Substanzen man unter beständigem Rühren bei gelindem Feuer kocht, bis alle Bleiglätte gelöst ist und das Pflaster die erforderliche Consistenz hat. Die russische und österreichische Pharmacopöa

---

1) Bolley (1852), Schweiz. Gewerbbl. 1852 p. 193; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1852 p. 747.

2) Vergl. Karmarsch und Heeren, Techn. Wörterbuch Prag 1854 Bd. I. p. 367.

(letztere vom Jahre 1855) nehmen anstatt des Olivenöls Schweineschmalz, die französische eine Mischung aus gleichen Theilen Schweinefett und Olivenöl. Man erhält die Bleiseife auch durch Zersetzen von essigsaurem Bleioxyd mit einer Lösung von Kali- oder Natronseife in warmem Wasser.

Methyl-, Aethyl-Derivate der Stearinsäure. Stearinsäureäther.

§ 1292. Die Stearinsäureäther sind stearinsaure Salze, in welchen das Metall durch Methyl, Aethyl oder durch Homologe derselben ersetzt ist.

Stearinsaures Methyloxyd [1]), $C_{38} H_{38} O_4 = C_{36} H_{35} (C_2 H_3) O_4$. Man erhält es, indem man 1 Th. Stearinsäure mit 2 Th. Holzgeist und 2 Th. concentrirter Schwefelsäure 30—40 Minuten lang digerirt; es scheidet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit aus. Es ist eine krystallinische, durchscheinende, bis 85° schmelzende, in Wasser unlösliche Masse.

Stearinsaures Aethyloxyd [2]), Stearinsäureäther, $C_{40} H_{40} O_4 = C_{36} H_{35} (C_4 H_5) O_4$. Man erhält diesen Aether durch Sättigen einer Lösung von Stearinsäure in Alkohol mit Salzsäuregas oder durch halbstündiges Kochen von Stearinsäure, Alkohol und concentrirter Schwefelsäure.

Er bildet sich auch durch Kochen einer Lösung von Stearin und Aethyloxyd-Natron in absolutem Alkohol (Duffy).

Pebal erhielt ihn, als er das Product der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf stearinsaures Kali (Stearylchlorür $C_{36} H_{35} \left.\begin{matrix} O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}$ mit alkoholhaltigem Aether behandelte:

$$\underbrace{C_{36} H_{35} \left.\begin{matrix} O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}}_{\text{Stearylchlorür.}} + C_4 H_6 O_2 = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_4 \; H_5 \\ C_{36} H_{35} O_2 \end{matrix}\right\}}_{\text{Stearinsäureäther.}} O_2 + H Cl.$$

Der Stearinsäureäther ist fest, geruch- und geschmacklos und zeigt

---

1) Lassaigne (1837), Ann. der Chem. und Pharm. XXIII. p. 168.

2) Lassaigne (1837), a. a. O.; Redtenbacher, Ann. der Chem. und Pharm. XXXV. p. 51; Stenhouse, ibid. XXXVI. p. 58; Heintz, a. a. O.; Duffy, a. a. O.; Pebal (1854), Ann. der Chem. und Pharm. XCI. p. 154.

das Ansehen des weissen Wachses. Er schmilzt bei 31° (Redtenbacher; 32,9° Pebal; 43,7° Duffy) und destillirt bei 164°, wobei er vollständig zersetzt wird. Aus Alkohol krystallisirt er in langen seideglänzenden Nadeln. Durch siedendes Wasser wird er nicht zersetzt.

Stearinsaures Amyloxyd[1]), $C_{46}H_{46}O_4 = C_{36}H_{35}(C_{10}H_{11})O_4$. Dieser Aether bildet sich, wenn man salzsaures Gas in eine Auflösung von Stearinsäure in Amylalkohol leitet, oder Stearin auf eine Lösung von Amyloxyd-Natron in Amylalkohol einwirken lässt. Er erscheint als eine halbdurchscheinende, weiche, klebrige Masse, die bei 25,5° schmilzt, sich leicht in Alkohol und Aether löst und sich aus dieser Flüssigkeit gallertartig absetzt. Durch wässriges Kali wird er nicht angegriffen, durch weingeistige Kalilösung aber leicht in stearinsaures Kali und Amylalkohol zersetzt.

Gechlorte Derivate der Stearinsäure.

§ 1293. Leitet man trocknes Chlorgas in im Wasserbade geschmolzene Stearinsäure[2]), so bildet sich zuerst eine sehr saure Flüssigkeit, sodann verdickt sich die Substanz allmälig und man erhält eine gelbe, harzige, leicht zu pulvernde Masse. Die Einwirkung des Gases ist sehr langsam und muss 14 Tage bis 3 Wochen lang fortgesetzt werden.

Das Product röthet Lakmus; die alkoholische Lösung bildet mit Bleioxyd, Baryt etc. unlösliche Salze. Durch kohlensaures Kali wird es schnell verseift und dabei eine weisse, flockige, in Alkohol leicht lösliche und nicht krystallisirbare Seife gebildet.

Anhang.

Natürliche Fette.

§ 1294. In den vorstehenden Kapiteln sind die organischen Stoffe wie das Stearin, Margarin, Palmitin, Oleïn u. s. w. beschrieben

---

1) Duffy (1853), a. a. O.

2) Hardwick (1849), Chemic. Soc. Quart. Journ. II. p. 231; Pharm. Centralbl. 1849 p. 916; Ann. der Chemie und Pharm. LXXII. p. 268; Liebig und Kopp's Jahresber. 1849 p. 343. Die Untersuchungen dieses Chemikers sind mit Stearinsäure aus Bassiaöl (*Bassiasäure*) angestellt worden.

worden, aus denen die natürlichen Fette, die man mit dem Namen *Oel*, *Butter*, *Fett* oder *Talg*, je nach dem sie bei gewöhnlicher Temperatur weich oder fest sind, bezeichnet, zusammengesetzt sind [1]).

Der bei weitem grösste Theil der Thier- und Pflanzentheile enthält ähnliche Fettsubstanzen, die daraus mittelst Aether, und wenn sie darin in grösserer Menge enthalten sind, auf mechanischem Wege abgeschieden werden können.

Bei den Pflanzen finden sich die Fettsubstanzen in grösserer Menge meist nur in den Samen, namentlich in denen der Cruciferen (Raps, Senf, Kohl), der Amygdaleen (Mandeln), der Papaveraceen (Mohn), der Urticeen (Hanf), der Juglanden (Wallnüsse). Selten kommen die Fettsubstanzen in dem flüssigen Theile der Früchte vor, wie in den Oliven und in den Lorbeeren, noch seltener in den Wurzeln (z. B. in *Cyperus esculentus*).

Bei den Thieren findet sich das Fett in der grössten Menge in dem Zellgewebe abgelagert, aber auch die Muskeln jedes wohlgenährten warmblütigen Thieres sind davon durchdrungen und selbst in den meisten thierischen Flüssigkeiten wird es gefunden.

Die Gewinnung der Fettsubstanzen variirt nach ihrer Consistenz. Die zur Beleuchtung oder zur Nahrung dienenden Pflanzenöle werden durch Auspressen der Samen erhalten. Sind die Fette bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüssig, wie die Cacaobutter, Muskatbutter, das Palmöl, so werden die Platten der Presse vor dem Pressen erwärmt. Die Anwendung der Wärme, um das Ausfliessen der Fettsubstanzen zu befördern, hat das Unangenehme, diese Substanzen etwas zu verändern, und Producte zu geben, die leichter ranzig werden, als die kalt ausgepressten Oele; trotz dieser Erhitzung enthalten die warm ausgepressten Oele parenchymatöse Körper suspendirt, die bei den zum Brennen angewendeten Oelen entfernt werden müssen, da diese Oele schlecht brennen und das Verkohlen des Dochtes nicht hindern. Um das Brennöl zu *raffiniren* und es zur Beleuch-

---

1) Chevreul, Recherches sur les corps gras, Paris 1823; Ann. de Chim. LXXXVIII. p. 225; XCIV. p. 80, 113 und 225; Ann. de Chim. et de Phys. XIII. p. 337; XXII. p. 27 u. 366; Braconnot, Ann. de Chim. XCIII. p. 225; Saussure, Ann. de Chim. et de Phys. XIII. p. 337; Lefort, Journ. de Pharm. (3) XXIII. p. 278 und 342; XXIV. p. 113.

tung geschickt zu machen, rührt man es mit 2 Proc. concentrirter Schwefelsäure zusammen, welche die schleimigen Theile verkohlt, die sich als schwarze Masse abscheiden, während das Oel vollkommen klar geworden ist.

Um das Fett von dem Zellgewebe zu trennen, schmilzt man die dazu geeigneten Partien in einem Kessel über freiem Feuer aus. Man erhitzt so lange und so weit, bis die häutigen Theile — *Grieben* genannt, alles Wassers verlustig, hart und gleichsam gebraten erscheinen und kein Fett weiter gehen lassen. Das ausgelassene Fett wird von den Grieben durch Coliren durch ein Tuch getrennt. Anstatt das Fett über freiem Feuer auszuschmelzen, ist es vortheilhafter, auf das Fett verdünnte Schwefelsäure einwirken zu lassen; die Säure zerstört und schliesst die Zellen auf, und das Fett scheidet sich auf der Oberfläche aus. Die Behandlung der das Fett enthaltenden Zellgewebe hat noch den Vortheil, dass der bei der Verkohlung thierischer Theile stets wahrzunehmende Geruch vermieden wird.

§ 1295. Im reinen Zustande sind alle Fettsubstanzen farblos, so wie man sie aber aus den Organen, in denen sie enthalten waren, darstellt, sind sie gewöhnlich etwas gelb oder braun gefärbt. Besitzen sie Geruch, so rührt derselbe im Allgemeinen von flüchtigen fetten Säuren wie Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure etc. her, die darin in kleiner Menge enthalten sind.

Die Fette besitzen keinen Geschmack und sind auf der Zunge nur durch ihre Fettigkeit wahrzunehmen. Ihr spec. Gewicht, immer geringer als das des Wassers, variirt zwischen 0,90⁰ und 0,93. Ihre Consistenz ist eine sehr verschiedene. In der Kälte werden die schon festen Fette härter, und die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen erstarren; die Wärme dagegen macht die schon flüssigen Fette noch flüssiger und schmilzt die bei gewöhnlicher Temperatur festen.

Die fetten Oele ziehen sich leicht in die Poren der Körper; letztere werden aber dadurch nicht erweicht, wie es mit dem Wasser der Fall ist. Will man Leder oder ähnliche Substanzen einfetten, um denselben die Geschmeidigkeit zu erhalten, muss man sie zuerst in Wasser erweichen, und sodann erst während des Trocknens einfetten.

Die Fette werden leicht vom Thon aufgenommen; man benutzt diese Eigenschaft, um Fettflecke aus Papier, Zeug, Holz oder Stein zu entfernen, um die Wolle in den Tuchmanufacturen durch die Walkererde zu entfetten.

Die Fette sind in Wasser fast unlöslich: man betrachtet sie im Allgemeinen sogar als völlig unlöslich. Wenn man ein Oel mit reinem Wasser schüttelt und das Gemenge sich klar werden lässt, so kann man durch Schütteln des Wassers mit Aether daraus eine Spur Oel ausziehen, die man durch Verdunsten der ätherischen Flüssigkeit entdeckt. Eben so findet man constant grössere oder geringere Mengen fetten Oeles in den wässrigen Pflanzenextracten. Umgekehrt lösen die Oele auch etwas Wasser auf, welches in gelinder Wärme aus dem Oel entweicht. Kalter Alkohol löst kaum Spuren von Oel auf; der aufgelöste Theil besteht zum grössten Theile aus Oleïn. Siedender Alkohol löst eine grössere Menge Oleïn, zugleich aber auch etwas Margarin; beim Erkalten scheidet sich fast Alles wieder aus. Das Ricinusöl ist jedoch ausgenommen; es löst sich in Alkohol, besonders in wasserfreiem, ziemlich leicht auf.

Der Aether ist das beste Lösungsmittel für die Fette im Allgemeinen; Naphta und flüchtige Oele, sowohl natürliche als durch trockne Destillation erhaltene, lösen sie gleich gut auf.

In verschlossenen Gefässen lassen sich die fetten Oele lange Zeit aufbewahren, ohne eine Veränderung zu erleiden, bei Zutritt der Luft verändern sie sich dagegen allmälig. Gewisse Oele werden dabei unter Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft dick und trocknen endlich zu einer durchscheinenden, gelblichen und geschmeidigen Substanz ein, welche auf der Oberfläche eine Haut bildet, die das darunter befindliche Oel vor der weiteren Einwirkung der Luft schützt; zugleich entwickelt sich Kohlensäure in reichlicher Menge. Die auf diese Weise sich verhaltenden Oele führen den Namen *trocknende Oele* und dienen in Folge erwähnter Eigenschaft zur Darstellung der Oelfirnisse und der Oelfarben; solche Oele sind das Leinöl, Nussöl, Hanföl, Mohnöl etc. Diese Oele enthalten ein Oleïn (§ 1256 a), welches von dem in den übrigen fetten Oelen enthaltenen verschieden ist. Eine mittlere Temperatur und das Sonnenlicht begünstigen die Oxydation der trocknenden Oele.

Die *nicht trocknenden* oder *schmierigen Oele* verändern sich nach und nach an der Luft; sie werden *ranzig*, d. h. sie nehmen einen scharfen, unangenehmen Geschmack an, entfärben sich nach und nach, wobei sie ihre Dünnflüssigkeit verlieren, und erlangen dann die Eigenschaft, Lakmus zu röthen. Diese Veränderung ist keines-

wegs so tiefgehend, wie bei den trocknenden Oelen, und rührt von fremden Substanzen her, denn weder das Stearin oder Margarin oder Oleïn werden ranzig, wenn sie chemisch rein sind; daher werden auch die fetten Körper im Allgemeinen weniger leicht ranzig, je weniger fremde Substanzen sie enthalten. Letztere verhalten sich, nachdem sie an der Luft zersetzt worden sind, ähnlich den Fermenten, und wandeln eine kleine Menge Fettsubstanz, mit der sie in Berührung sind, um: ein Theil der Glyceride, aus welchen das fette Oel besteht, zersetzt sich sodann, wobei Margarinsäure und Oelsäure frei werden, während zugleich eine oder mehrere flüchtige und riechende Säuren (Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure etc.), wahrscheinlich durch Oxydation vermittelst des Sauerstoffs der Luft, sich bilden. Man kann übrigens den ranzigen Fetten durch Ausziehen mit siedendem Wasser oder durch Behandeln in der Kälte mit Lauge, ihre früheren Eigenschaften wieder ertheilen. Die Absorption des Sauerstoffs durch die Oele geht anfangs nur langsam von statten, nach und nach aber geschieht sie schneller; sind die Oele in porösen Substanzen enthalten, z. B. in Baumwolldochten, so dass sie der Luft eine grosse Oberfläche darbieten, so kann die Absorption so schnell geschehen, dass sich Wärme entwickelt.

§ 1296. Die Fette sind nicht ohne Zersetzung flüchtig; im Allgemeinen ertragen sie eine Temperatur von 250°, ohne sich merklich zu verändern, bei höherer Temperatur werden sie aber zersetzt. In letzterem Falle bilden sich dieselben Producte, die man durch Destillation der Bestandtheile der Fette (Stearin, Margarin, Palmitin, Oleïn etc.) für sich erhält, nämlich etwas Wasser und Kohlensäure, gasförmige und flüssige Kohlenwasserstoffe, feste Fettsäuren (besonders Margarinsäure, und von der Zersetzung der Oelsäure herrührende Fettsäure), kleine Quantitäten riechender Säuren (Essigsäure, Buttersäure etc.) und Acroleïn.

Die Zerstörung der Fette durch Feuer ist besonders durch den dabei sich entwickelnden scharfen und reizenden Geruch charakterisirt, der von der Zersetzung des Glycerins herrührt. Wenn man die Fette, anstatt sie in verschlossenen Gefässen nach und nach zu erhitzen, plötzlich der Rothglühhitze aussetzt, so zersetzen sie sich vollständig und verwandeln sich fast gänzlich in gasförmige Kohlenwasserstoffe, die zur Beleuchtung Verwendung finden können.

Die fetten Oele lösen kleine Mengen Schwefel und Phosphor auf;

in der Wärme lösen sich von diesen Stoffen solche Mengen auf, dass ein Theil derselben beim Erkalten sich oft krystallinisch absetzt. Der *Schwefelbalsam* der älteren Pharmacopöen ist eine Auflösung von Schwefel in Olivenöl; bei der Destillation entwickelt er Schwefelwasserstoff und ein stinkendes Oel, welches Tetryl-Schwefelwasserstoffsäure, Margarinsäure etc. (siehe § 1052) enthält. Die fetten Oele mischen sich auch mit Chlorschwefel, Phosphorchlorür und Schwefelkohlenstoff.

Alkalien verseifen die Fette, wobei Glycerin frei wird. Die fixen Alkalien brauchen zur Verseifung nicht ätzend zu sein. Durch fortgesetztes Sieden mit kohlensauren Alkalien werden die Oele verseift, weil das Alkali sich in die fetten Säuren und die Kohlensäure theilt: da das sich bildende zweifach kohlensaure Alkali unaufhörlich beim Sieden zerstört wird, so lässt sich das Oel verseifen, wenn das kohlensaure Alkali im Ueberschusse angewendet wurde.

Alkalische Erden, Bleioxyd und Zinkoxyd verseifen bei Gegenwart von Wasser die Fette gleichfalls.

Die Einwirkung des Ammoniaks auf die fetten Oele und gewisse fette Glyceride ist von der Einwirkung der fixen Alkalien in so fern verschieden, als man ausser den Ammoniakseifen auch noch Margaramid in vorherrschender Menge (§ 1281) erhält.

Concentrirte Schwefelsäure erhitzt sich mit den Oelen und wenn man das Gemenge nicht abkühlt, findet leicht Entwickelung von schwefliger Säure statt. Die Fette werden dadurch ähnlich wie durch die Alkalien zersetzt: es bildet sich Glycerinschwefelsäure, sowie Verbindungen der Margarinsäure und Oleïnsäure mit Schwefelsäure, die sich mit Wasser zusammengebracht, unter Abscheidung der fetten Säuren zersetzen (§ 1280).

Concentrirte Salpetersäure greift die Fettsubstanzen mit solcher Heftigkeit an, dass die Substanz sich entzündet. Verdünnte Salpetersäure wirkt ruhiger ein und bildet die nämlichen Producte, die man beim Behandeln von Glycerin und fetten Säuren für sich erhält. Die Untersalpetersäure und salpetrige Säure macht das Oleïn gewisser nicht trocknender Oele erstarren und verwandelt es in Elaïdin (§ 1249); diese Reaction benutzt man, um die Verfälschung des Olivenöls mit geringern Oelen nachzuweisen (siehe § 1297); der flüssige Theil des Ricinusöles wird durch die Einwirkung von Untersalpetersäure oder salpetriger Säure gleichfalls fest (§ 1195).

Das Chlor und das Brom wirken auf die fetten Oele unter Bildung von Salzsäure und Bromwasserstoff, unter Bildung gechlorter und gebromter Substitutionsproducte ein. Leitet man einen Strom feuchtes Chlorgas in ein fettes Oel, so geht die Reaction unter Wärmeentwickelung, aber ohne Explosion vor sich; Brom wirkt dagegen äusserst heftig ein. Die so erhaltenen gechlorten und gebromten Producte sind meist deutlich gelb; sie sind geruch- und geschmacklos, dichter als Wasser und sind weit consistenter als die reinen Oele; an der Luft bei mässiger Wärme verdicken sie sich; bei 200° etwa beginnen sie zu sieden, wobei sie sich zersetzen; mit der Zeit verändern sie sich und werden sauer.

Jod greift die Oele gleichfalls an; man erhält farblose, flüssige Producte, in welchen gewöhnliche Reagentien die Gegenwart von Jod nicht verrathen; diese Producte können grössere Quantitäten Jod (bis zu 22—23 Proc.) auflösen, wobei sie sich schwarz färben.

§ 1297. *Oelprobe.* Die Preisverschiedenheit der Oele veranlasst häufige Verfälschungen, so wird das zum Speisen bestimmte Olivenöl mit geringeren Oelen wie mit Mohnöl, Sesam- und Erdnussöl; das zum Fabrikgebrauch dienende Olivenöl mit Rüböl; das Rüböl selbst mit Mohnöl, Dotter- und Leinöl, und hauptsächlich mit Fischthran; das Hanföl mit Leinöl u. s. w. verfälscht.

Die vorgeschlagenen Methoden diese Beimengungen zu ermitteln, sind indessen noch sehr unvollkommen.

Lefèbvre will die fetten Oele durch ihr spec. Gewicht von einander unterscheiden; er hat zu diesem Zwecke eine Art Aräometer, *Oleometer* genannt, construirt, dessen Skala die spec. Gewichte von 0,8 bis zu 0,94 bei der Temperatur von 15° enthält; jedem spec. Gewicht entspricht ein käufliches Oel, der Zahl 0,917 z. B. das Olivenöl, 0,925 das Mohnöl, 0,939 das Leinöl etc. (Hat man kein Oleometer zu seiner Verfügung, so ersetzt man dieses Instrument durch ein Centesimal-Alkoholometer.) Ist die Temperatur, bei der man beobachtet, nicht 15°, so muss man eine Correction anbringen, welche nach Lefèbvre bei allen Oelen $1^1/_2$° C. für ein Tausendtheil spec. Gew. mehr oder weniger, von 15° an gerechnet, beträgt. Mittelst dieser Daten hofft Lefèbvre selbst die Quantitäten der gemischten Oele zu ermitteln, wenn die spec. Gewichte dieser Gemenge proportional den Quantitäten der das Gemenge bildenden

Oele sind. Die spec. Gewichte vieler Oele liegen aber einander so nahe, dass man unmöglich genaue Resultate erlangen kann; ausserdem ist noch keineswegs bewiesen, dass Oele von gleichem Ursprung stets das constante spec. Gewicht besitzen, das dieses Verfahren ihnen zuschreibt.

Gobley [1]) beschränkt die Anwendung des Aräometers auf das Olivenöl und Mandelöl, um darin eine Beimengung von Mohnöl zu erkennen; dieser Pharmaceut benutzt ein Aräometer (*Oleometer*) mit sehr weiter Kugel und sehr dünner Spindel; bei 12,5° sinkt das Instrument in reinem Mohnöl, welches das grösste spec. Gewicht hat, bis auf 0°, in reinem Olivenöl bis auf 50° ein; der Abstand zwischen 0° und 50° ist in 50 gleiche Theile getheilt; Null befindet sich am unteren, 50° am oberen Theile der Spindel. Es ist einleuchtend, dass jedes Resultat zwischen 0° und 50° anzeigt, man habe es mit einer Mischung von Olivenöl und Mohnöl zu thun, und dass die Menge des letzteren um so grösser wird, je näher die Angabe dem Nullpunkte rückt. Gegen diese Methode lässt sich dasselbe erinnern, was gegen die vorhergehende Methode gesagt worden ist.

Poutet, Apotheker in Marseille, hat zuerst ein Verfahren angegeben, welches sich auf den Umstand gründet, dass reines Olivenöl mit $^1/_{12}$ von einer Auflösung von 6 Th. Quecksilber und $7^1/_2$ Th. Salpetersäure geschüttelt, in einen weissen, festen Körper, in Elaïdin (§ 1249), verwandelt wird. Mohnöl und trocknende Oele bleiben im Allgemeinen flüssig, woraus hervorgeht, dass ein Olivenöl um so stärker mit diesen Oelen vermischt ist, je später das Erstarren erfolgt. Boudet erkannte zuerst, dass die Erstarrung nur von salpetriger Säure herrührt und hat, davon ausgehend, vorgeschrieben, statt der Quecksilberflüssigkeit eine Mischung von 3 Th. Salpetersäure und 1 Th. Untersalpetersäure anzuwenden, und anstatt der Consistenz, vielmehr die Zeit als Massstab zu nehmen, welche die Probe braucht, um (bei 10°) aus dem umgekehrten Gefässe nicht mehr auszufliessen. Boudet fand, dass das Erstarren des reinen Olivenöles, das sonst nach 55—60 Minuten stattfindet, durch Zusatz von $^1/_{100}$ Mohnöl um 40 Minuten, von $^1/_{20}$ um 90 Minuten, und von $^1/_{10}$ noch um weit mehr verzögert wird.

---

1) Gobley, Journ. de Pharm. (3) IV. p. 285; V. p. 67.

Nach Maumené[1]) benutzt man die verschiedene Wärmemenge, welche verschiedene fette Oele beim Mischen mit concentrirter Schwefelsäure entwickeln. Fehling[2]) hat die Methode von Maumené geprüft und gefunden, dass sie allerdings constante und vergleichbare Resultate giebt, so wie man nur Sorge trägt, die Versuche unter völlig gleichen Bedingungen anzustellen, und dass selbst dann noch Differenzen von 1 bis 2° eintreten. Das Oel und die Schwefelsäure werden für sich in einem kleinen Glasgefäss gewogen, nachdem man ihre Temperatur vorher bestimmt hat, sodann mit einem guten Thermometer rasch gemischt und die Temperaturzunahme bestimmt. Bei Olivenöl beträgt die Temperaturerhöhung 37,7°; die Temperatur steigt regelmässig mit der Quantität des beigemengten Mohnöles; beim Leinöl fällt sie dagegen umgekehrt mit der Menge des zugemischten Rüböles.

Heidenreich und Penot[3]) benutzen die Färbung, die concentrirte Schwefelsäure den Oelen ertheilt, um die Oele von einander zu unterscheiden. Bringt man auf eine farblose Glasplatte, die auf weissem Papier liegt, erst 10—12 Tropfen Oel und dann 1 Tropfen Schwefelsäure, so zeigt sich bald eine charakteristische Färbung, die verschieden ist, je nachdem man das Gemenge umrührt oder nicht. Penot giesst auf 20 Tropfen Oel in einer weissen Porcellanschale einen Tropfen der Lösung von chromsaurem Kali in Schwefelsäure. Die Färbung ist

	mit Schwefelsäure:		*mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure:*
	ohne zu rühren.	*nach dem Umrühren.*	
Rüböl	grünlichblau	grünlichblau	gelbe Klümpchen auf grünem Grunde
Olivenöl	blassgelb	schmutzigbraun	bräunlich-olivengrün
Mandelöl	klargelb	schmutziggelb	gelbliche Klümpchen

1) Maumené, Compt. rend. XXXV. p. 572; Journ. für prakt. Chem. LVIII. p. 26; Pharm. Centralbl. 1852 p. 907; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 745.

2) Fehling, Dingler's polyt. Journ. CXXIX. p. 53; Liebig und Kopp's Jahresber. 1853 p. 688.

3) Heidenreich (1842), Journ. für prakt. Chem. XXVI. p. 129; Penot, ibid. XXVI. p. 436; vergl. auch Schübler, Erdm. Journ. für techn. u. ökonom. Chemie II. p. 380, und Erdmann, Journ. für prakt. Chem. XXVI. p. 140.

	mit Schwefelsäure:		*mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure:*
	ohne zu rühren.	*nach dem Umrühren.*	
Madiaöl	schwach braunroth	olivengrün	braune Klümpchen auf olivenfarbigem Grunde
Leinöl	braunroth	schwarzbraun	braune Klümpchen auf grünem Grunde
Fischthran	roth, nach und nach violett	braunroth in dunkelbraun	dunkelbraun
Mohnöl	gelbe Flocken	bräunlich-olivengrün	gelbe Klümpchen.

E. Marchand [1]) benutzt zur Unterscheidung verschiedener Speiseöle (Olivenöl, Arachisöl, Mohnöl) die Farbenerscheinungen, welche sich zeigen, wenn man 4 Tropfen dieser Oele auf einer Porzellanfläche mit 2 Tropfen concentrirter Schwefelsäure mischt. Das Olivenöl ist durch die entstehende schmutziggraue Färbung kenntlich, ebenso daran, dass das Gelb um so schneller braun wird, je mehr Olivenöl vorhanden. Insofern erzeugt sich die dem Mohnöle eigenthümliche Farbenfolge von Rosa, Lila, Blau, Violett, stets noch an den Contouren der Augen, welche die Säure bildet. Die Intensität der Farben ist proportional der Menge des Oeles im Gemisch. Auch das Gelb variirt in der Intensität, je nach der Menge, in der es das Gemisch zusammensetzt.

Es sei auch beiläufig erwähnt, dass Rousseau auf den Unterschied des galvanischen Leitungsvermögens, das bei dem Olivenöl ungleich geringer ist als bei dem Mohnöl, eine Prüfungsmethode des Oeles gründete und zu diesem Zwecke ein Instrument — *Diagometer* — construirte [2]).

Scharling und Hölten haben endlich zur Prüfung des Oeles die Steinheil'sche Bierprobe vorgeschlagen, die sich zum Theil auf das Lichtbrechungsvermögen gründet. Vielleicht wäre es von Interesse, den Brechungsindex der verschiedenen Oele zu bestimmen.

§ 1298. Mandelöl. Es wird aus den Mandeln (*Amygdalus communis*) durch Auspressen gewonnen. Es ist hellgelb, dünnflüssig

---

1) E. Marchand (1853), Journ. de Pharm. (3) XXIV. p. 267; Pharm. Centralbl. 1854 p. 87; Liebig und Kopp's Jahresber. 1853 p. 689.

2) Eine neuere Arbeit, die Verfälschung des Oeles vermittelst Natronlauge und verdünnter Schwefelsäure zu erkennen, siehe Calvert (1854), Philos. Magaz. VII. p. 101; Journ. für prakt. Chem. LXI. p. 354.

und von angenehmem Geruch und Geschmack. Sein spec. Gewicht = 0,918 bei 15°. Da es nur sehr wenig Margarinsäure enthält, so erstarrt es erst bei sehr niederer Temperatur (bei — 25° Schübler).

Es wird leicht ranzig. Es löst sich in 25 Th. kaltem Alkohol und in 6 Th. siedendem Alkohol. Mit Aether mischt es sich in allen Verhältnissen.

Man benutzt das Mandelöl in der Medicin und in der Parfümerie.

Die Zusammensetzung des Mandelöls ist folgende:

	Saussüre.	*Lefort*[1]).			
		Süss. Mandelöl.		*Bitt. Mandelöl.*	
Kohlenstoff	77,40	70,42	70,68	70,36	70,72
Wasserstoff	11,48	10,77	10,67	10,50	11,01
Sauerstoff	10,83	18,81	18,65	19,14	18,27
Stickstoff	0,29	,,	,,	,,	,,
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Das *gechlorte* Mandelöl ist farblos, etwas consistenter als das Ricinusöl und von 1,057 spec. Gewicht bei 18,5°. Gleichviel, ob es aus bitteren oder süssen Mandeln dargestellt worden ist, enthält es 16,74—17,75 Proc. Chlor.

Das *gebromte* Mandelöl ist gelblich, hat ein spec. Gewicht von 1,52 bei 19,2° und enthält 32,36—32,78 Proc. Brom.

Erdnussöl oder Arachisöl. Dieses Oel wird aus den Früchten von *Arachis hypogaea* gewonnen und kommt hauptsächlich aus Afrika und Ostindien nach Europa. Kalt ausgepresst, ist es fast farblos, ohne Geruch, von entschiedenem Bohnengeschmacke und von 0,9163 spec. Gewicht bei 15°; es erstarrt bei — 3°. Das warm ausgepresste Oel besitzt einen unangenehmen Geruch. Es ist wenig löslich in Alkohol, leicht löslich aber in Aether.

Nach Gössmann[2]) liefert das Erdnussöl eine harte Natronseife, aus welcher Salzsäure ein Gemenge krystallisirbarer fetter Säuren abschied. Durch wiederholtes Umkrystallisiren und partielle Fällung

---

1) Lefort (1852), Journ. de Pharm. (3) XXIII. p. 278, 342; Journ. für prakt. Chem. LVIII. p. 139; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1852 p. 523.

2) Gössmann (1853), Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIX. p. 1; Journ. für prakt. Chem. LXI. p. 236; Pharm. Centralbl. 1854 p. 50; Liebig und Kopp's Jahresber. 1853 p. 443.

mittelst essigsauren Bleioxydes und essigsaurer Magnesia wird daraus eine bestimmte fette Säure erhalten.

Diese Säure — *Arachinsäure* krystallisirt in glänzenden Blättchen, welche bei 75° schmelzen und bei 75,5° zu einer strahligen Masse erstarren, die beim Aufbewahren weiss und porcellanartig wird. Im reinen Zustande löst sie sich nur unbedeutend in kaltem, leicht in heissem Alkohol, sehr leicht in Aether.

Sie gab bei der Analyse:

	Gössmann.			$C_{38} H_{38} O_4$.	$C_{40} H_{40} O_4$.
Kohlenstoff	76,84	76,84	76,82	76,51	76,92
Wasserstoff	12,96	12,98	12,72	12,75	12,82
Sauerstoff	,,	,,	,,	10,74	10,26
				100,00	100,00.

Der *Aether*, durch Behandlung einer alkoholischen Lösung der Säure mit salzsaurem Gas bei 80—90° erhalten, ist eine durchscheinende, krystallinische Masse, auf dem Bruche von blättriger Textur, nicht spröde, sondern zähe, schmilzt bei 52,5° und erstarrt bei 51°.

Er gab bei der Analyse:

	Gössmann.		$C_{40} H_{39} (C_4 H_5) O_4$.
Kohlenstoff	77,33	77,30	77,64
Wasserstoff	12,92	12,99	12,94
Sauerstoff	,,	,,	9,42
			100,00.

Fischthran. Unter diesem Namen versteht man das Fett der grossen Seethiere, Wallfische, Seehunde und Robben.

Der eigentliche Wallfischthran ist bräunlich, von widrigem Geruch und von 0,927 spec. Gewicht; bei einer 0° nahe liegenden Temperatur setzt er ein festes Oel ab. Beim Verseifen giebt er Margarinsäure und Oelsäure, sowie eine oder mehrere flüchtige Säuren (Valeriansäure?).

Er dient zur Beleuchtung, zur Fabrikation der Schmierseifen und in der Gerberei.

Walrath. Siehe § 1262.

Bassia- oder Illipeöl. Dieses Oel, aus dem Samen von *Bassia latifolia*, eines am Himalaya wachsenden Baumes, durch Auspressen gewonnen, ist gelb, wird aber nach und nach am Lichte weiss und besitzt einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch.

Bei gewöhnlicher Temperatur hat es Butterconsistenz. Sein spec. Gewicht = 0,958. Es schmilzt bei 27—30°. Es ist wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether. Kali und Natron verseifen es leicht; es bildet sich dabei Oelsäure, sowie zwei feste Fettsäuren von verschiedenem Schmelzpunkte.

Eine dieser letzteren hat den Namen *Bassiasäure* [1]) erhalten; sie ist krystallinisch, geruch- und geschmacklos und schmilzt bei 70,5°. Sie enthält:

	Hardwick.	
Kohlenstoff	76,04	76,22
Wasserstoff	12,80	12,92
Sauerstoff	11,16	10,86
	100,00	100,00.

Diese Zusammensetzung entspricht der der Stearinsäure, mit welcher auch die Bassiasäure identisch zu sein scheint [2]). Die bassiasauren Salze haben die Zusammensetzung der stearinsauren Salze.

Leitet man Chlorgas durch die Bassiasäure, so erhält man eine gechlorte Säure (§ 1293).

Die leichter schmelzbare fette Säure, die in den Mutterlaugen von der Krystallisation der Bassiasäure enthalten ist, hat das Aussehen des Wachses; aus der ätherischen Lösung setzen sich Warzen ab, die zwischen 55,5° und 55,6° schmelzen.

Sie gab bei der Analyse:

	Hardwick.	
Kohlenstoff	74,44	74,61
Wasserstoff	12,64	12,65
Sauerstoff	12,92	12,74
	100,00	100,00.

Diese Zahlen stimmen mit der Zusammensetzung der Palmitinsäure überein.

---

1) Hardwick (1849), Chemic. Soc. Quart. Journ. II. p. 231; Ann. der Chem. und Pharm. LXXII. p. 268; Pharm. Centralbl. 1849 p. 916; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1849 p. 343; Crowder (1852), Philos. Magaz. (4) IV. p. 21; Journ. für prakt. Chem. LVII. p. 292; Pharm. Centralbl. 1853 p. 2; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1853 p. 521.

2) Vergl. Heintz, Poggend. Annal. LXXXVII. p. 583.

Das *Silbersalz* gab:

	Hardwick.	
Kohlenstoff	53,77	53,54
Wasserstoff	8,75	8,74
Sauerstoff	29,08	29,29

Hardwick meint, dass diese Säure im reinen Zustande die Formel $C_{30} H_{30} O_4$ habe, und dass sie in der homologen Reihe der flüchtigen fetten Säuren nach der Myristinsäure zu stehen komme. (Nach Heintz [1]) ist diese Säure ein Gemenge von 80—90 Th. Palmitinsäure mit 10—20 Th. Myristinsäure.)

1 Kilogr. Bassiaöl giebt etwa 240 Gr. feste, von Oelsäure freie, fette Säuren und etwas mehr als 11 Gr. reine Bassiasäure.

Belladonnaöl. Man presst es in Württemberg aus den Samen der Tollkirsche (*Atropa Belladonna*). Es ist klar, goldgelb, von fadem Geschmacke und ohne Geruch; sein spec. Gewicht = 0,9250 bei 5°. Bei — 16° wird es dick und bei 27,5° fest. Die Dämpfe, die es während des Auspressens abgiebt, betäuben die Arbeiter. Das narcotische Princip der Pflanze ist in den zurückbleibenden Kuchen enthalten, die deshalb nicht als Viehfutter Anwendung finden können. In Württemberg wird das Belladonnaöl als Brennöl und als Speiseöl benutzt.

Behenöl, Benöl. Das aus den Behennüssen (*Moringa Nux Behen*, Desf.; *Guilandia moringa*, Linn.; *Moringa oleifera*, Lam.) durch Auspressen gewonnene Oel ist farblos oder gelblich, von 0,912 spec. Gewicht, bei + 15° noch dickflüssig, bei 25° ganz flüssig. Es ist geruch- und geschmacklos und wird nur schwierig ranzig. Es ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben. Es dient zum Hausgebrauche; in Italien benutzt man es zur Extraction wohlriechender Pflanzenstoffe, in Indien bei Rheumatismen als Einreibungsmittel.

Die Angaben der Chemiker [2]) in Bezug auf die Bestandtheile dieses Oeles stimmen nicht überein.

---

1) Heintz (1854), Poggend. Ann. XCII. p. 588; Journ. für prakt. Chem. LXIII. p. 167.

2) Walter, Compt. rend. XXII. p. 1143; Ann. der Chemie und Pharm. LX. p. 271; Berzelius' Jahresber. XXVII. p. 429; A. Völcker, Ann. der Chem. und Pharm. LXIV. p. 342; Journ. für prakt. Chem. XXXIX. p. 351; Strecker, Ann. der Chem. und Pharm. LXIV. p. 346; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 569.

Nach Völcker wird es durch Kali vollständig verseift. 400 Gr. geben ungefähr 18 Gr. eines Gemenges von festen fetten Säuren. In gewöhnlichem siedenden Alkohol gelöst, hinterlässt dasselbe eine kleine Menge einer fetten, in stärkerem Alkohol löslichen Säure, deren Schmelzpunkt constant bei 83° liegt. Diese Säure enthielt 81,63 Kohlenstoff und 13,86 Wasserstoff; es fehlte an Material zur näheren Untersuchung.

Der in gewöhnlichem Alkohol lösliche Theil wurde 6—8 Mal umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant geworden war. Völcker erhielt ferner zwei Producte, von denen das eine, die Margarinsäure, bei 60°, das andere, die *Bensäure*, bei 76° schmolz und bei 70—72° erstarrte.

Die Bensäure krystallisirt in Nadeln, die bei der Analyse gaben:

	Versuch.				Theorie.	
					$C_{42}H_{42}O_4$.	$C_{44}H_{44}O_4$.
Kohlenstoff	77,68	77,76	77,89	77,68	77,35	77,69
Wasserstoff	12,65	12,92	13,01	12,46	12,84	12,90
Sauerstoff	9,67	9,32	9,10	9,86	9,81	9,41
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Völckel deducirt aus diesen Zahlen die Formel $C_{42}H_{42}O_4$; Strecker zieht die Formel $C_{44}H_{44}O_4$ vor.

Das *Natronsalz* erhält man durch Verseifen der Säure mit kohlensaurem Natron und Auflösen der trocknen Säure in absolutem Alkohol. Die alkoholische Lösung dieses Salzes verwandelt sich nach einiger Zeit in einen gallertartigen Brei, der erst auf Zusatz von viel Alkohol Krystallkörner bildet.

Das *Barytsalz* bildet sich beim Mengen einer alkoholischen Lösung des Natronsalzes mit Chlorbaryum. Es gab bei der Analyse 18,71 Proc. Baryt.

Das *Bleisalz* ist ein weisser Niederschlag, der 25,86—26 Proc. Bleioxyd enthält.

Der *Bensäureäther* wird als krystallinisches, bei 48—49° schmelzendes Product erhalten, wenn man salzsaures Gas in eine Lösung der Säure in absoluten Alkohol leitet.

	Versuch.	Theorie.	
		$C_{46}H_{46}O_4$.	$C_{48}H_{48}O_4$.
Kohlenstoff	78,61	78,01	78,31
Wasserstoff	12,98	12,96	13,00
Sauerstoff	8,41	9,03	8,69
	100,00	100,00	100,00.

Die bei der Verseifung des Benöles erhaltene flüssige fette Säure betrachtet Völcker als mit der gewöhnlichen Oelsäure identisch.

Das aus den Samen von *Moringa aptera* gewonnene Oel giebt bei der Verseifung vier nicht flüchtige fette Säuren, nämlich Stearinsäure, Margarinsäure und zwei eigenthümliche Säuren, die *Bensäure* und die *Moringasäure*.

Die Bensäure wird nur in kleiner Menge erhalten. Sie krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in sehr voluminösen, bei 52—53° schmelzenden Warzen. Sie enthält:

	Analyse.	$C_{30} H_{30} O_4$.
Kohlenstoff	74,3	74,3
Wasserstoff	12,5	12,3
Sauerstoff	13,2	13,4
	100,0	100,0.

Walter deducirt aus diesen Resultaten die Formel $C_{30} H_{30} O_4$.

Der *Bensäureäther* ist leicht löslich in Alkohol und setzt sich aus der Lösung als Krystallmasse, ohne deutliche Krystalle zu bilden, ab. Er schmilzt schon bei niederer Temperatur, selbst durch die Handwärme. Bei der Analyse gab er 75,8 Kohlenstoff und 12,7 Wasserstoff.

Die *Moringasäure* ist flüssig, farblos oder gelblich gefärbt.

Ihr spec. Gew. = 0,908; ihr Geschmack ist fade und hintennach etwas kratzend; ihr Geruch ist schwach. Sie röthet Lakmuspapier und ist in gewöhnlichem Alkohol, selbst in der Kälte löslich. Sie wird bei dem Gefrierpunkt des Wassers fest. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie in der Wärme zerstört. Walter fand bei der Analyse der Moringasäure:

	Analyse.	$C_{30} H_{28} O_4$.
Kohlenstoff	74,9	75,0
Wasserstoff	11,8	11,7
Sauerstoff	13,3	13,3
	100,0	100,0.

Diese Analyse scheint anzudeuten, dass die Moringasäure mit der Oelsäure homolog ist und $C_{30} H_{28} O_4$ enthält [1]).

R i n d s t a l g, Unschlitt, Inslicht, durch Auslassen des nament-

---

1) Einige Bemerkungen über die Natur der beiden Bensäuren siehe H e i n t z, Journ. für prakt. Chem. LXIII. p. 166 und 167.

lich in der Bauchhöhle angesammelten Fettes des Rindes gewonnen, besteht grösstentheils aus Stearin, ferner aus etwas Margarin (Palmitin nach Heintz [1]) und Oleïn. Er schmilzt bei 39° und besitzt einen schwachen Geruch. Er löst sich in 40 Th. siedendem Alkohol von 0,821.

Das Rindsmark schmilzt bei 45°.

§ 1299. Cacaobutter [2]), durch Auspressen der Cacaobohnen (*Theobroma Cacao*) in der Wärme oder durch Auskochen der Bohnen mit Wasser erhalten, ist gelblichweiss und kann durch Umschmelzen in warmem Wasser fast farblos erhalten werden. Ihre Consistenz ist die der Butter; sie besitzt den Geruch und Geschmack des Cacao. Ihr spec. Gewicht = 0,91; sie schmilzt bei 29,5° bis 30° und erstarrt bei 23—24°. Bei früheren Untersuchungen der Cacaobutter ergab sich, dass sie zum grössten Theil aus Stearin, mit sehr wenig Oleïn bestand. Specht und Gössmann [3]) haben nun die Säuren der mit Natron verseiften Cacaobutter gründlich untersucht, und zwar durch fractionirte Fällung mittelst essigsaurer Magnesia. Sie fanden in dem ersten $^1/_{10}$ bis $^1/_{12}$ der Säuren fast reine Stearinsäure; aus der ammoniakalisch gemachten Lösung der Mutterlauge fiel palmitinsaure Magnesia und in dem Rückstande hiervon war eine sehr geringe Menge Oelsäure vorhanden. Die Stearinsäure findet sich in der Cacaobutter in so vorherrschender Masse, dass dieselbe als ein vorzügliches Material zur Darstellung grösserer Mengen von reiner Stearinsäure zu betrachten ist (vergl. § 1284).

Döglingthran. Der aus dem Dögling der Faröer (*Balaena rostrata*) gewonnene Thran ist gelblich, geruchlos, aber von widrigem Geschmack; sein spec. Gewicht ist 0,868 bei 10°. Bei 8° scheiden sich daraus Nadeln einer festen Fettsubstanz aus. Er absorbirt Sauerstoff und verdickt sich nach und nach an der Luft. Durch salpetrige Säure wird er fest. Bei der Destillation erhält man Producte (flüssige Kohlenwasserstoffe, flüchtige fette Säuren), die

---

1) Heintz, Poggend. Annal. LXXXIX. p. 579; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVIII. p. 295; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1853 p. 445.

2) Boussingault (1836), Ann. der Chem. und Pharm. XXI. p. 198; Pelouze und Boudet, Ann. de Chim. et de Phys. LXIX. p. 43; Stenhouse, Ann. der Chem. und Pharm. XXXVI. p. 56.

3) C. Specht und Gössmann (1854), Ann. der Chem. und Pharm. XC. p. 126; Journ. für prakt. Chem. LXII. p. 210.

den Producten der Destillation von Fettsubstanzen überhaupt ähnlich sind; von Acroleïn bilden sich aber nur Spuren.

Er enthält:

	Scharling[1].			
Kohlenstoff	79,89	80,01	79,64	79,92
Wasserstoff	13,98	13,21	13,18	13,08
Sauerstoff	6,13	6,78	7,18	7,00
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Durch Verseifung des Thranes kann man daraus ein Gemenge fetter Säuren erhalten, die durch ihre Bleisalze von einander geschieden werden können; der Aether löst das Bleisalz der flüssigen Säure auf.

Diese Säure — *Döglingsäure* — ist bei 16° vollkommen flüssig und erstarrt bei einigen Graden über Null; sie löst sich leicht in dem gleichen Gewichte Alkohol von 0,826 auf.

Bei der Analyse gab sie:

	Scharling.	Theorie.
Kohlenstoff	77,06	77,03
Wasserstoff	12,47	12,16
Sauerstoff	10,47	10,81
	100,00	100,00.

Scharling deducirt aus diesen Zahlen die Formel $C_{38}\ H_{36}\ O_4$. Das Barytsalz enthielt 12,20 Proc. Baryt (Theorie 21,02 Proc.).

Da der Döglingthran bei der trocknen Destillation nur Spuren von Acroleïn giebt, so ist es klar, dass er keine Glycerinverbindung enthält. Scharling nimmt an, dass die flüssige fette Säure darin in Gestalt eines eigenthümlichen Aethers enthalten sei, der durch den Alkohol $C_{24}\ H_{26}\ O_2$ gebildet worden ist; das Oel enthielte demnach $C_{38}\ H_{35}\ O_3$, $C_{24}\ H_{25}\ O$ (döglingsaures Döglingoxyd) $= C_{62}\ H_{60}\ O_4$ (Theorie 80,77 Kohlenstoff, 12,93 Wasserstoff).

Es wäre von Interesse, diese Angaben durch genaue Versuche bestätigt zu sehen.

Dotteröl, Leindotteröl. Man gewinnt es aus *Myagyrum sativum* (Camelina sativa) aus der Familie der Cruciferen. Es ist hellgelb, fast geruch- und geschmacklos, von 0,9252 spec. Gew.

---

1) Scharling (1848), Journ. für prakt. Chem. XLIII. p. 257; Pharm. Centralbl. 1848 p. 321; Liebig und Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 567.

und erstarrt erst bei — 18°; an der Luft trocknet es schnell. Es dient als Brennöl.

Hanföl. Durch Auspressen aus den Hanfkörnern (*Cannabis sativa*) dargestellt, ist es im frischen Zustande grünlich, wird aber mit der Zeit gelb. Es besitzt einen unangenehmen Geruch und einen faden Geschmack. Es löst sich in allen Verhältnissen in siedendem Alkohol; in der Kälte braucht es 30 Th. zu seiner Lösung. Es wird erst bei — 15° dick und erstarrt bei — 27,5°. Der Hanf liefert ungefähr 25 Proc. Oel.

Man benutzt es als Brennöl, es hat aber die unangenehme Eigenschaft, auf den Lampen einen zähen, schwierig zu entfernenden Firniss zurückzulassen. Diesem Uebelstande abzuhelfen, hat man versucht, das Oel mit $^1/_8$ Th. Butter zusammenzuschmelzen, wodurch das Oel nicht mehr so leicht austrocknet. Man verwendet das Hanföl auch zur Darstellung der Schmierseifen und des Oelfirniss.

Bei der Analyse gab es:

	Lefort.	
Kohlenstoff	71,04	70,89
Wasserstoff	11,76	11,79
Sauerstoff	17,20	17,32
	100,00	100,00.

Das *gechlorte* Oel ist gelblich, von der Consistenz des dicken Honigs, von 1,104 spec. Gewicht bei 10° und enthält 27,47—27,23 Proc. Chlor.

Das *gebromte* Oel ist von grünlicher Farbe und Butterconsistenz; sein spec. Gewicht = 1,411 bei 16,5°. Es enthält 46,27 bis 46,45 Proc. Brom.

Cocosnussöl, Cocostalg [1]). Man erhält es durch Auspressen der feingeschnittenen und gemahlenen Kerne der Cocospalme (*Cocos nucifera*). Es ist ein weisses Fett von der Consistenz des Schweineschmalzes, aber blätteriger Beschaffenheit und unangenehmem Geruch. Es schmilzt bei 20° und erstarrt erst bei 18°. Es besteht grösstentheils aus Cocinin (§ 1221 b.) und aus einer kleinen Menge Oleïn.

Das Cocosöl kommt aus Vorderindien, besonders von der Küste von Malabar und Bengalen, sowie Ceylon und den Malediven, in Hin-

1) Bezüglich der Literatur siehe *Cocinsäure* p. 907.

terindien aus Siam; auch ist Brasilien hier anzuführen. Man hat angefangen, die Kerne, welche im Handel *Copperah* heissen, in Europa warm auszupressen. 210 Kilogr. Copperah geben beim Auspressen bei einer Temperatur von 14—41° C. 120 Kilogr. Cocosöl.

Rapsöl. Die Samen von *Brassica campestris* enthalten ungefähr 39 Proc. eines gelben Oeles von 0,9136 spec. Gewicht bei 15°, das bei —6,25° erstarrt. Man benutzt es in der Haushaltung.

Es enthält:

	Lefort.	
Kohlenstoff	70,22	70,43
Wasserstoff	10,66	10,50
Sauerstoff	19,12	19,17
	100,00	100,00.

Nach Websky [1]) ist das Rapsöl ein Gemenge zweier Glyceride, die bei der Verseifung zwei eigenthümliche fette Säuren geben. Eine dieser Säuren, die *Brassiasäure*, ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, schmilzt zwischen 32 und 33° und krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln. Die andere Säure zeigt bei 0° keine Spur von Krystallisation und gleicht der Oelsäure. Die Trennung dieser beiden Säuren kann leicht durch ihre Bleisalze geschehen; das Bleisalz der öligen Säure ist löslich in Aether, während das der festen Säure darin unlöslich ist.

Die feste Säure enthält:

		Websky.	
Kohlenstoff	78,12	78,24	78,40
Wasserstoff	12,52	12,63	12,54
Sauerstoff	9,36	9,13	9,06
	100,00	100,00	100,00.

Websky deducirt aus diesen Zahlen die Formel $C_{45}H_{43}O_4$. Städeler [2]) bemerkt hierzu, dass die Formel $C_{44}H_{42}O_4$ (78,11 Kohlenstoff, 12,43 Wasserstoff) wahrscheinlicher sei; letztere Verhältnisse

1) Websky (1853), Journ. für prakt. Chem. LVIII. p. 449; Pharm. Centralbl. 1853 p. 808; Liebig und Kopp's Jahresber. 1853 p. 443.

2) Städeler, Ann. der Chemie und Pharm. LXXXVII. p. 133; Pharm. Centralbl. 1853 p. 811.

sind übrigens die der *Erucasäure*, von Darby[1]) aus dem weissen Senf dargestellt, welche übrigens dieselben Eigenschaften wie die Brassiasäure besitzt. (Das *Natronsalz* gab bei der Analyse 8,5 Proc. Natron; die Formel $C_{44} H_{41} Na O_4$ erfordert 8,6 Proc.)

Die Oelsäure des Rapsöles ist von der gewöhnlichen Oelsäure verschieden und bildet bei der trocknen Destillation keine Fettsäure; mit Untersalpetersäure zusammengebracht, erstarrt sie jedoch.

Das *gechlorte* Rapsöl ist ein sehr dicker, gelber Syrup von 1,060 spec. Gewicht bei 10°. Es enthält 17,59 — 17,78 Proc. Chlor.

Das *gebromte* Oel gleicht dem vorstehenden und hat ein spec. Gewicht von 1,253 bei 21,5°; es enthält 32,43—32,57 Proc. Brom (Lefort).

Rübsenöl, Rüböl, durch Auspressen der Samen von Winterrübsen (*Brassica napus oleïfera*), Sommerrübsen (*Brassica praecox*) und Rübenraps (*Brassica rapa oleïfera*) erhalten, ist ein gelbliches Oel von eigenthümlichem Geruch und 0,9128 spec. Gewicht bei 15°. Es erstarrt bei einigen Graden unter Null.

Bei der trocknen Destillation des Rüböles erhält man ein Gemenge flüchtiger fetter Säuren, Acroleïn und flüssige Kohlenwasserstoffe von sehr verschiedenem Siedepunkt. Beim Behandeln mit Salpetersäure geben diese Kohlenwasserstoffe Oenanthylsäure, Caprylsäure, Capronsäure, Valeriansäure, Buttersäure, Propionsäure und Essigsäure; ausserdem erhält man einen eigenthümlichen Nitrokörper. Mit Chromsäure geben dieselben Kohlenwasserstoffe nur Essigsäure und Propionsäure[2]).

Das Rüböl findet Anwendung als Brennöl, bei der Fabrikation der Schmierseifen, zum Einfetten der zu walkenden Wollgewebe und in der Lederfabrikation.

Das Fett der Kokkelskörner (*Anamirta Cocculus*, *Menispermum Cocculus*) besteht zum grössten Theile aus einem festen Glycerid, welches die Namen *Stearophanin* und *Anamirtin*

---

1) Darby, Liebig und Kopp's Jahresbericht 1849 p. 347.

2) F. C. Schneider (1849), Ann. der Chem. und Pharm. LXX. p. 107; Pharm. Centralbl. 1849 p. 473, 484; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1849 p. 344.

erhalten hat; ausserdem findet sich darin eine kleine Menge einer freien fetten Säure [1]).

Um das Anamirtin zu extrahiren, zieht man die grobgestossenen Kokkelskörner mit der 3—4fachen Menge Alkohol aus, um alles Picrotoxin und einen grünen Farbstoff zu entfernen, sodann zieht man in der Wärme mit Aether aus und stellt die filtrirte ätherische Lösung in die Kälte. Es setzt sich das Anamirtin in weissen, baumartigen Anhäufungen ab; beim Abdestilliren des Aethers erhält man noch eine geringe Menge davon. Das Product wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem absolutem Alkohol gereinigt. Es schmilzt bei 35—36° und krystallisirt nicht beim Erkalten, sondern erstarrt zu einer runzligen und wellenförmigen Masse. Es ist nicht zerreiblich.

Bei der Analyse gab es:

	Francis.		*Crowder.*		
Kohlenstoff	76,18	76,14	75,86	76,33	76,34
Wasserstoff	12,19	12,36	14,22	14,04	13,01
Sauerstoff	11,63	11,50	10,92	9,63	10,65
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Francis deducirt aus diesen Zahlen die Formel $C_{38} H_{36} O_4$.

Bei der Verseifung giebt das Anamirtin die ***Anamirtinsäure*** oder ***Stearophansäure***. Das Anamirtin wird mit Kalilauge behandelt und die entstandene Seife mit Salzsäure zersetzt. Es scheidet sich ein farbloses Oel ab, das nach und nach zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrt, die mit siedendem Wasser behandelt und aus siedendem und verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird.

Die Anamirtinsäure krystallisirt beim Erkalten in kleinen Nadeln, die nach dem Trocknen Perlmutterglanz besitzen. Sie schmilzt bei 68°; beim Erkalten erscheint sie in stark glänzenden, strahligen Gruppen. Sie löst sich in siedendem schwachen Alkohol leicht auf und setzt sich daraus beim Erkalten ab.

---

1) Casaseca, Bullet de Pharm. 12eme année, févr. 1826 p. 99; Lecanu, ibid. Janv. 1826 p. 55; Francis, Ann. der Chem. und Pharm. XLII. p. 254; Crowder, Phil. Magaz. (4) IV. p. 21; Journ. für prakt. Chem. LVII. p. 292; Pharm. Centralblatt 1853 p. 2; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1852 p. 520.

Bei der Analyse gab sie:

	Francis.		
Kohlenstoff	74,63	75,22	75,16
Wasserstoff	12,50	11,98	12,49
Sauerstoff	12,87	12,80	12,35
	100,00	100,00	100,00.

Francis deducirt aus diesen Zahlen die Formel $C_{35} H_{35} O_4$, die wegen der ungeraden Anzahl der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome nicht angenommen werden kann.

Nach Heintz [1]) ist die Anamirtinsäure mit der Stearinsäure identisch.

Das *Natronsalz* setzt sich aus Alkohol in langen, schön perlmutterglänzenden Nadeln ab. Man erhält es durch Sättigen der Anamirtinsäure mit kohlensaurem Natron, Abdampfen der Flüssigkeit bis zur Trockne und Behandeln des Rückstandes mit siedendem absoluten Alkohol. Wird das Salz mit einer kleinen Menge Wasser behandelt, so erstarrt es zu einer dicken Gallerte; durch mehr Wasser wird es zersetzt.

Das *Silbersalz*, durch Zersetzen einer weingeistigen Lösung von anamirtinsaurem Natron mit neutralem salpetersauren Silberoxyd erhalten, ist ein weisser Niederschlag, der sich am Lichte nach und nach färbt, und sich in Ammoniak leicht auflöst.

Es gab bei der Analyse:

	Francis.	
Kohlenstoff	53,11	54,04
Wasserstoff	8,83	8,86
Silber	27,95	27,70

Den *Anamirtinsäureäther* erhält man, indem man salzsaures Gas in die erwärmte weingeistige Lösung der Säure leitet. Er scheidet sich auf der Oberfläche als fast farbloses Oel aus, das beim Erkalten erstarrt. Auf Zusatz von Wasser zur Flüssigkeit, scheidet sich noch mehr aus. Man reinigt diesen Aether durch Behandeln zuerst mit einer siedenden Lösung von kohlensaurem Natron, dann mit reinem Wasser.

Er ist eine weisse, feste, etwas durchscheinende, zerbrechliche,

1) Heintz, Lehrb. der Zoochemie p. 387 u. 1671; Poggend. Ann. LXXXVII. p. 583. Nach Crowder ist sie identisch mit der Bassiasäure $C_{36} H_{36} O_4$.

bei 32° (Francis, 33,3° Crowder) schmelzende Masse, die in der Kälte geruchlos, beim Erwärmen einen schwachen Geruch entwickelt. Auf der Zunge wirkt sie kühlend und schmeckt butterähnlich. Sie ist sehr wenig flüchtig, wird aber bei der Destillation zum Theil verändert.

Bei der Analyse gab dieser Aether:

	Francis.		*Crowder.*		
Kohlenstoff	76,36	76,45	77,01	76,96	76,73
Wasserstoff	12,69	12,85	13,13	13,44	13,11
Sauerstoff	10,95	10,70	9,86	9,60	10,16

Crotonöl. Man erhält es durch Auspressen oder durch Ausziehen der Samen von *Croton tiglium* mittelst siedenden Alkohols. Die Samen enthalten ungefähr 50 Proc. Oel. Dieses Oel ist honiggelb und riecht beinahe wie Jalappenharz. Es schmeckt brennend und bewirkt heftiges Brennen im Schlunde. In Alkohol und Aether ist es löslich.

Man benutzt es in der Medicin innerlich eingenommen oder auch nur in der Magengegend eingerieben, als starkes Abführmittel. Diese Eigenschaft verdankt es der darin gelösten Crotonsäure (Jatrophasäure).

§ 1300. Delphinöl [1]). Das durch Auslassen des Speckes von *Delphinus Phocaena* erhaltene Oel ist blassgelb, von unangenehmem Geruch und 0,937 spec. Gewicht bei 16°. Es wird braun und an der Luft nach und nach sauer. Bei der Verseifung bildet es Margarinsäure und Oleïnsäure, sowie eine kleine Menge Valeriansäure.

Das Oel von *Delphinus Globiceps* ist gelb und von 0,918 spec. Gewicht. In der Kälte scheidet sich eine krystallinische Fettsubstanz ab, die sich schwieriger als das Aethal verseift, und weniger Aethal, aber mehr fette Säuren giebt, unter denen die Margarinsäure vorherrscht. Das Oel, aus dem sich die krystallinische Substanz abgeschieden, giebt bei der Verseifung ein Gemenge von fetten Säuren (Margarinsäure und Oleïnsäure), Glycerin und ein Gemenge von leichten (bei 27 und 35°) schmelzenden neutralen Substanzen und viel Valeriansäure.

Bucheckeröl, durch Auspressen der Bucheckern (*Fagus*

1) Chevreul, a. a. O.

sylvatica) erhalten. Man erhält höchstens 12 Proc. eines durchsichtigen hellen Oels und 5 Proc. trübes Oel. Es ist hellgelb, geruchlos und sehr dick. Sein spec. Gewicht = 0,9225 bei 15°. Bei 17° erstarrt es zu einer gelblichen Masse. Es findet zum Hausgebrauche Anwendung.

Bei der Analyse gab es:

	Lefort.	
Kohlenstoff	75,17	75,06
Wasserstoff	10,91	11,20
Sauerstoff	13,92	13,74
	100,00	100,00.

Das *gechlorte* Oel hat die Farbe des ursprünglichen Oeles und die Consistenz des Ricinusöles; sein spec. Gewicht = 1,084 bei 10,5°. Es enthält 22,86—22,59 Proc. Chlor.

Das *gebromte* Oel gleicht dem vorhergehenden, hat ein spec. Gewicht von 1,353 bei 9,5° und enthält 40,32—40,82 Proc. Brom.

Leberthran. Dieses Oel wird in Norwegen, besonders in Bergen aus den Lebern mehrerer Gadusarten, nämlich *Gadus Morrhua* (Kabeljau), *G. Callarias* (Dorsch), *G. carbonarius* (Köhler), *G. Pollachius* (Haifisch) u. a. bereitet. Man erhält es, indem man die Lebern zusammenschichtet, wo dann durch den Druck das Oel allmälig ausgepresst wird und sich auf der Oberfläche ansammelt. Es ist von goldgelber Farbe. Eine andere geringere Sorte wird durch Auskochen der Lebern mit Wasser, oder durch Faulen der Lebern erhalten, wobei das Oel sich abscheidet. Letzteres ist von brauner oder überhaupt dunkler Farbe und besitzt einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch, der von einer kleinen Quantität darin zertheilt enthaltenem Blut oder thierischer Substanz herrührt. Sein spec. Gewicht variirt von 0,923—0,929 bei 17,5°.

Nach De Jongh [1]) besteht es zum grössten Theil aus Oleïn und Margarin, kleinen Mengen freier Buttersäure und Essigsäure (vergl. *Acetin*, § 519, Bd. I., S. 864), einer eigenthümlichen braunen Substanz (Gaduin), freiem Phosphor (?), Gallebestandtheilen [2]) und

1) L. J. de Jongh, Scheik. Onderz. I. p. 336; Ann. der Chem. und Pharm. XLVIII. p. 362.

2) Nach Personne (Journ. de Pharm. (3) XXIII. p. 427) findet sich der Phosphor in dem Leberthrane als phosphorsaures Erd-Alkalisalz.

Salzen, unter denen Jodüre, Bromüre und Chlorüre vorherrschen [1]). Die Menge des Jodes beträgt nach Gerhardt 3—4 Zehntausendtel [2]).

Wenn man ein Gemisch von Leberthran und concentrirter Schwefelsäure mit einem Alkali übersättigt und destillirt, so entwickelt sich ein durchdringender Geruch nach Rautenöl [3]); mit Wasser destillirt, erhält man eine kleine Menge eines Oeles, das alle Eigenschaften des Rutylhydrürs (Bd. II., S. 894) besitzt.

Der Leberthran ist ein sehr beliebtes Arzneimittel.

Der *Rochenleberthran* [4]) wird im Norden Frankreichs und in Belgien aus den Lebern verschiedener Rochen, nämlich des *Raja Batis, R. Pastinaca* und *R. clavata* bereitet. Er ist von hellgelber Farbe, riecht etwas wie Sardellen und schmeckt angenehmer als der Gadusleberthran. Sein spec. Gewicht = 0,928. Er röthet Lakmuspapier nicht. An der Luft scheidet sich daraus eine feste weisse Substanz ab. An Wasser giebt er nichts ab; 100 Th. Alkohol von 89 Proc. lösen bei 10° 1,5 Th., in der Siedehitze 14,5 Th. Oel auf; 100 Th. siedender Aether lösen 88 Th. Oel.

Durch Chlorgas wird er nicht gefärbt. Concentrirte Schwefelsäure färbt ihn hellroth; wenn man das Gemenge nach einer Viertelstunde schüttelt, so nimmt es eine dunkelviolette Färbung an. Concentrirte Salpetersäure verändert die Farbe des Oeles nicht merklich. Aetzkali verseift es schnell und bildet eine weiche, gelbliche, in Wasser leicht lösliche Seife; zersetzt man diese Seife mit Wasser, so scheidet sich ein Gemenge von Oelsäure und Margarinsäure ab, während Glycerin und eine flüchtige Säure (Valeriansäure?) von sehr unangenehmem Geruche in der filtrirten Flüssigkeit zurückbleiben.

---

1) Ueber die Ansichten Winkler's bezüglich der Constitution des Leberthrans siehe Buchn. neues Repert. I. p. 165; Jahrb. für Pharm. XXV. p. 110; Pharm. Centralbl. 1852 p. 431; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1852 p. 707.

2) Ueber das Vorkommen des Jods im Leberthrane siehe: Hausmann, Ann. der Chem. und Pharm. XXII. p. 170; Herberger, ibid. XXXI. p. 94; L. Gmelin, ibid. XXXI. p. 321; W. Stein, Journ. für prakt. Chem. XXI. p. 308; Marchand, ibid. XIX. p. 151; Wackenroder, Arch. der Pharm. XXIV. p. 145; LXX. p. 23; Riegel, ibid. LXX. p. 18.

3) R. Wagner (1849), Journ. für prakt. Chem. XLVI. p. 155; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1849 p. 435.

4) Girardin und Preisser, Journ. de Pharm. (3) I. p. 503; Journ. für prakt. Chem. XXVI. p. 399.

Der Rochenleberthran enthält im Liter 0,18 Centigr. Jodkalium. Wenn man die Thranseife in Wasser löst, die Lösung durch eine Säure zersetzt und die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft, so giebt der Rückstand an rectificirten Alkohol Jodkalium ab.

Spindelbaumöl [1]). Aus den Samen von *Evonymus europaeus* erhalten, ist gelblich, etwas dick, von Rübsengeruch und bitterem, scharfem Geschmack. Es erstarrt bei etwa — 15°. An das Wasser giebt es eine bittere Substanz ab. Es ist wenig löslich in Alkohol, die alkoholische Lösung reagirt sauer. Bei der Verseifung giebt es Margarinsäure und Oelsäure, sowie Benzoësäure und Essigsäure. Die Benzoësäure scheint in dem Oel frei vorzukommen; die anderen Säuren finden sich darin als Glyceride (vergl. *Acetin*, Bd. I., S. 864).

Menschenfett [2]). Es besteht zum grössten Theil aus Margarin mit kleinen Mengen von Oleïn, sowie einer bitteren, gelben Substanz, die wie Galle riecht und schmeckt. Bei der Verseifung giebt es Margarinsäure (nach Heintz Palmitinsäure und Stearinsäure), sehr wenig Oleïnsäure, Glycerin und eine Spur von flüchtiger Säure. Es löst sich in 40 Th. Alkohol von 0,821.

Bei der Analyse gab es:

	Chevreul.
Kohlenstoff	79,00
Wasserstoff	11,42
Sauerstoff	9,58
	100,00.

Wird Menschenfett längere Zeit in schlecht verschlossenen Gefässen aufbewahrt, so zersetzen sich die Glyceride, aus denen es besteht, und die fetten Säuren werden frei (Heintz).

Lorbeeröl. Durch Auspressen der frischen Lorbeeren (*Laurus nobilis*) erhalten. Es ist grün, von Butterconsistenz und etwas körnig, und zeigt einen unangenehmen, von etwas ätherischem Oele herrührenden Geruch. Es schmilzt schon in der Wärme der Hand. In der Kälte zieht Alkohol daraus ein ätherisches Oel und die grün-

1) Schweizer (1851), Journ. für prakt. Chem. LIII. p. 437; Ann. der Chem. und Pharm. LXXX. p. 288; Pharm. Centralbl. 1851 p. 641; Liebig und Kopp's Jahresber. 1851 p. 444.

2) Chevreul, a. a. O.; Heintz, Poggend. Annal. LXXXIV. p. 221, 238.

färbende Substanz aus; das Laurostearin (§ 1217), woraus der grösste Theil besteht, bleibt zurück.

Das Lorbeeröl findet in der Medicin als äusserliches Mittel Anwendung.

§ 1301. Leinöl [1]). Es wird aus dem Leinsamen (*Linum usitatissimum*) erhalten, der etwa 22 Proc. liefert. Die bessere, hellgelbe Sorte wird durch kaltes Auspressen gewonnen; das warm ausgepresste ist bräunlich und wird leicht ranzig. Es schmeckt und riecht eigenthümlich. Nach von Saussure ist sein spec. Gewicht 0,9395 bei 12°; 0,93 bei 25°; 0,9125 bei 50°; 0,8815 bei 94°. Bei — 20° wird es weiss, ohne dabei zu erstarren; bei — 27,5° aber erstarrt es zu einer festen Masse. Nach Gusserow wird es schon bei — 16° fest, wenn es längere Zeit dieser Temperatur ausgesetzt bleibt. Es löst sich in 5 Th. siedendem Alkohol, in 40 Th. kaltem Alkohol und in 1,6 Th. Aether.

Es besteht zum grössten Theile aus einem ölartigen Glycerid, das bei der Verseifung eine von der Oelsäure verschiedene Säure (§ 1256) liefert; es enthält auch etwas Margarin. Ausserdem finden sich darin kleine Mengen von Pflanzeneiweiss und Schleim.

Das reine Leinöl gab bei der Analyse:

	Sacc.		*Lefort.*	
Kohlenstoff	78,05	78,18	75,19	75,14
Wasserstoff	10,83	11,09	10,85	11,12
Sauerstoff	11,12	10,73	13,96	13,74
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Das Leinöl zieht Sauerstoff aus der Luft an und trocknet dadurch nach und nach.

Durch die Alkalien wird es leicht unter Bildung eines Gemenges von leinölsaurem und margarinsaurem Alkali verseift.

Concentrirte Salpetersäure greift das Leinöl unter Bildung rother Dämpfe heftig an; es bildet sich ein pechähnliches Harz, Margarinsäure, Pimelinsäure, Oxalsäure, d. h. überhaupt die Oxydationsproducte der Leinölsäure und des Glycerins.

Chlor und Brom bilden mit dem Leinöl dicke und gefärbte Producte. Das gechlorte Product hat ein spec. Gewicht von 1,088 bei 6,5° und enthält 22,79—22,44 Proc. Chlor; das gebromte Product

1) Sacc, Ann. der Chem. und Pharm. LI. p. 213.

hat ein spec. Gewicht von 1,349 bei 14,5° und enthält 40,71—40,83 Proc. Brom (Lefort).

Erhitzt man Leinöl in einer Retorte, so entwickeln sich vor dem Sieden reichliche, weisse Dämpfe, die sich in Gestalt eines farblosen, wasserhellen Oeles, das nach frischem Brot riecht, verdichten. Diese Dämpfe hören auf, sobald das Sieden begonnen hat: die Substanz bläht sich auf und hinterlässt einen dicken, gallertartigen, kautschukähnlichen Rückstand.

Wie schon erwähnt, besitzt das Leinöl die Eigenschaft, an der Luft einzutrocknen; es geschieht dies aber nur sehr unvollständig und äusserst langsam. Diese Eigenschaft tritt aber weit vollkommener hervor, wenn das Oel vorher längere Zeit bei Zutritt der Luft unter Zusatz gewisser oxydirender Agentien einer höheren Temperatur ausgesetzt wird. Das Trocknen des Oelfirniss geht nicht vor sich durch Ausdünstung, sondern dadurch, dass der Firniss Sauerstoff aufnimmt und sich in eine feste Substanz verwandelt; je schneller diese Oxydation vor sich geht, desto vorzüglicher ist der Firniss. Die Erfahrung hat gelehrt, dass die Oxydation um so schneller fortschreitet, je stärker sie eingeleitet worden ist. Man pflegt deshalb die Umwandelung des Leinöls in Firniss dadurch zu bewirken, dass man das Oel mit solchen Körpern erhitzt, die Sauerstoff abgeben können, die ferner die Eigenschaft haben, die in dem Oel befindlichen Unreinigkeiten zu binden oder zu zerstören. Derartige Körper sind Bleiglätte, Zinkoxyd, Braunstein, Salpetersäure u. s. w. Am vortheilhaftesten geschieht die Darstellung des Leinölfirniss durch Erwärmen des Leinöles im Wasserbade, unter Zusatz der erwähnten Oxyde; diese Oxyde senkt man zweckmässig in gröblich gepulvertem Zustande (man rechnet 1 Th. der beiden erstgenannten Oxyde auf 16 Th. Oel, 1 Th. Braunstein auf 10 Th. Oel), in leinene Beutel gefüllt in das im Kessel befindliche Oel ein. Sie lösen sich zum Theil als ölsaure Oxyde auf, theils verbinden sie sich mit den im Oel enthaltenen Unreinigkeiten und bilden mit denselben einen Bodensatz. Nicht unwahrscheinlich ist es auch, dass namentlich die Bleiglätte und das Zinkoxyd als Zusatz bei der Firnissbereitung dazu dienen sollen, die Fettigkeit des in dem Oel enthaltenen Margarins zu zerstören, indem sie mit der Margarinsäure ein Pflaster bilden. Die Anwendung des schwefelsauren Zinkoxydes (Zinkvitriol) beim Sieden des Firniss scheint nicht den beabsichtigten Nutzen zu haben. Brot-

rinden, Zwiebeln, Mohrrüben, die man häufig dem Oel während des Siedens zusetzt, haben den einzigen Nutzen, dass sie durch ihr Braunwerden, bis zu dessen Erscheinen man das Oel zu sieden pflegt, die Beendigung des Siedeprocesses anzeigen. Ein Leinölfirniss, der, wie es jetzt häufig geschieht, mit Zinkweiss angerieben wird, darf kein Bleioxyd enthalten. Als Trockenmittel (*Siccativ*) zur Anwendung des Zinkweiss als Anstrichfarbe wendet man mit Braunstein bereiteten Oelfirniss an. Je niedriger die Temperatur beim Firnisssieden war, desto heller ist die Farbe des Firniss. Nach Liebig stellt man hellen Firniss dar, indem man 1 Liter Leinöl mit 32 Gr. Bleiglätte mengt, sodann 64 Gr. Bleiessig hinzusetzt und stark umschüttelt; nach einiger Zeit hat sich der Bleiessig mit der Bleiglätte abgesetzt und man einen leicht trocknenden Firniss von weisser Farbe [1]).

Nach E. Barruel und Jean [2]) wird die Verharzung der trocknenden Oele durch fast unwägbare Mengen gewisser Substanzen bewirkt, die nach Art der Fermente wirken. Das borsaure Manganoxydul soll zu diesen Substanzen gehören; $^{1}/_{1000}$ dieses Salzes soll zur schnellen Trocknung dieser Oele ausreichen.

Vermittelst des zur gehörigen Consistenz eingekochten Leinöls und Lampenschwarzes oder Russes stellt man die Buchdruckerschwärze dar. Der Wachstaffet, die Wachsleinwand, das lackirte Leder etc. erhalten ihren Ueberzug durch mehrere Lagen von bleiglättehaltigem Leinöl.

Madiaöl [3]). Die Madia oder Oelmadia (*Madia sativa*), ein aus Chili stammendes Gewächs aus der Familie der Compositen, wird in Deutschland erst seit ungefähr 20 Jahren als Oelfrucht cultivirt. Die Samen dieser Pflanze liefern bei der Fabrikation im Grossen 20—25 Proc., im Kleinen 27—30 Proc. Oel, das sich vortrefflich eignet zur Seifenfabrikation und Tuchbereitung; es eignet sich auch als Speiseöl, weniger dagegen als Brennöl. Das Oel ist dunkelgelb, von eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruche und von mildem,

---

1) Liebig, Ann. der Chemie und Pharm. XXXIII. p. 110.

2) E. Barruel und Jean, Compt. rend. XXXVI. p. 577.

3) Riegel, Jahrb. für Pharm. 1841 p. 345; Ann. der Chem. und Pharm. XLIV. p. 322; Boussingault, Compt. rend. XIV. p. 360; Luck, Ann. der Chem. und Pharm. LIV. p. 17.

an den Geruch etwas erinnernden Geschmacke. Sein spec. Gewicht = 0,935 für das rohe Oel, 0,9286 bei 15° für das mit Schwefelsäure raffinirte. Es wird bei —22,5° fest (Riegel; zwischen —10° und —11° Winckler[1]). Es löst sich in 30 Th. kaltem und in 6 Th. siedendem Alkohol.

Es gehört zu der Classe der trocknenden Oele und absorbirt Sauerstoff, wobei es sich verdickt. Mit Natron bildet es eine feste, geruchlose Seife, aus der sich vermittelst einer Mineralsäure eine flüssige, fette Säure ausscheidet, welche eine feste, bei 60° schmelzende Säure (von Luck *Madiasäure*[2]) genannt) aufgelöst enthält. Durch Bleiglätte wird das Oel unter Entfärbung verdickt.

Es entfärbt sich gleichfalls, wenn man es bei gelinder Wärme mit etwas Salzsäure und chlorsaurem Kali digerirt; das so gebleichte Oel enthält aber stets etwas Chlor.

Es absorbirt salpetrigsaure Dämpfe und färbt sich dabei roth, ohne zu erstarren.

Senföl. Die Samen des weissen Senfes (*Sinapis alba*) geben ungefähr 36 Proc. eines gelben, geruchlosen Oeles von 0,9142 bei 15°, das in der Kälte nicht erstarrt.

Bei der Verseifung mit Natron erhält man Glycerin und eine in Wasser vollkommen lösliche Seife. Bei der Zersetzung dieser Seife mit Salzsäure erhält man ein Gemenge zweier fetter Säuren, von denen die eine fest, die andere flüssig ist.

Darby[3]) nennt die flüssige Säure *Erucasäure*. Um sie darzustellen, behandelt man das Gemisch beider Säuren im Wasserbade mit Bleiglätte und behandelt das Product mit Aether, welcher nur das Bleisalz der öligen Säure auflöst. Der Rückstand wird mit Salzsäure und Alkohol behandelt, das Chlorblei durch ein Filter abgeschieden, der Alkohol von der Flüssigkeit abdestillirt und die fette Säure mit siedendem Wasser behandelt. Das Product wird aus Alkohol umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant geworden ist.

Die Erucasäure krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, bei 34° schmelzenden Nadeln.

---

1) Diese verschiedenen Angaben deuten an, dass die Experimentatoren, der eine mit kalt ausgepresstem Oel, der andere mit warm dargestelltem, zu thun hatten.

2) Nach Heintz (Journ. für prakt. Chem. LIII. p. 167) ist die *Madiasäure* von *Luck* ein Gemisch von Stearinsäure und Palmitinsäure.

3) Darby, Ann. der Chem. und Pharm. LXIX. p. 1.

Sie enthält:

	Versuch.			Theorie.
Kohlenstoff	77,8	77,5	77,3	78,1
Wasserstoff	12,5	12,9	12,4	12,4
Sauerstoff	9,7	9,6	10,3	9,5
	100,0	100,0	100,0	100,0.

Darby deducirt aus diesen Zahlen die Formel $C_{44} H_{42} O_4$.

Das *Natronsalz* ist in Alkohol löslich.

Das *Barytsalz*, $C_{44} H_{41} Ba O_4$ wird beim Mischen einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Baryt mit einer weingeistigen Lösung des Natronsalzes in weissen Flocken erhalten.

Es enthält:

	Versuch.	Theorie.
Baryt	18,9	18,8.

Das *Bleisalz*, $C_{44} H_{41} Pb O_4$ ist ein weisser Niederschlag, der auf die nämliche Weise wie das vorige Salz erhalten wird.

Es enthält:

	Versuch.		Theorie.
Bleioxyd	25,28	25,5	25,26.

Das *Silbersalz*, $C_{44} H_{41} Ag O_4$ ist ein käsiger Niederschlag, der sich am Lichte schnell schwärzt. Im leeren Raume getrocknet, enthält es:

	Versuch.		Theorie.
Silberoxyd	26,0	25,7	26,0.

Die mit der Erucasäure vorkommende ölige fette Säure scheint Oelsäure zu sein; ihr Barytsalz jedoch enthielt nur 1,99—20,4 Proc. Baryt (das ölsaure Salz enthält 21,9 Proc.).

Der schwarze Senf (*Sinapis nigra*) giebt 18 Proc. eines dem vorhergehenden ähnlichen Oeles von 0,9170 spec. Gewicht, das unter 0° erstarrt. Bei der Verseifung giebt dieses Oel ein Gemenge, das nach Darby Stearinsäure, Erucasäure und eine ölige Säure enthält.

Cyperusöl, Erdmandelöl, durch Auspressen der Wurzelknollen von *Cyperus esculentus* erhalten, hat mit dem Mandelöl grosse Aehnlichkeit. Nach Luna [1]) enthalten die Erdmandeln 28 Proc. Oel.

---

1) Luna (1851), Ann. der Chem. und Pharm. LXXVIII. p. 370; Journ. für prakt. Chem. LIII. p. 320; Pharm. Centralbl. 1851 p. 695; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1851 p. 556.

§ 1302. Hammeltalg[1]). Er besteht zum grössten Theil aus Stearin, Margarin (nach Heintz Palmitin), Oleïn und einer kleinen Menge eines Glycerids, das bei der Verseifung eine flüchtige riechende Säure (*Hircinsäure*) giebt. Er löst sich in 44 Th. siedendem Alkohol von 0,821. Nach Heintz besteht der feste Theil des Hammelfettes wie der des Menschenfettes aus Stearin und Palmitin, im Hammelfett ist das Stearin, im Menschenfett das Palmitin vorherrschend.

Der Hammeltalg dient zur Fabrikation der Kerzen, der Seife etc.

Muskatbutter[2]). Durch Auspressen der Nüsse von *Myristica moschata* erhalten, kommt sie im Handel in talgähnlichen, äusserlich braunen, innerlich gelbmarmorirten Stücken im Handel vor.

Sie enthält hauptsächlich Myristin (§ 1227), ein anderes, noch nicht untersuchtes Fett und ein flüchtiges riechendes Oel. Sie scheint kein Oleïn zu enthalten.

Die Muskatbutter wird in der Medicin angewendet. Sie wird häufig künstlich fabricirt.

Die Muskatnuss ist von einer gelbrothen, vielfach geschlitzten Hülle umgeben, die im Handel unter dem Namen *Macis* oder *Muskatblüthe* vorkommt. Diese Hülle enthält ausser einem ätherischen Oele, das man durch Destillation mit Wasser abscheiden kann, zwei fette Oele, von denen das eine rothe, mit Alkohol ausgezogen werden kann; das andere, in Alkohol unlösliche ist gelb und kann durch Aether ausgezogen werden.

Bei der Verseifung dieser Oele mit Aetzkali scheidet sich nach Bollärt ein neutraler, krystallinischer, leicht schmelzbarer, geruch- und geschmackloser Fettkörper aus, der bei 316° überdestillirt, ohne sich wesentlich zu verändern. Siedender Alkohol löst ihn auf und scheidet ihn beim Erkalten von Neuem ab; in Aether ist er leicht löslich.

---

1) Chevreul, a. a. O.; Heintz (1852), Poggend. Ann. LXXXVII. p. 553; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIV. p. 297; Journ. für prakt. Chem. LVII. p. 300; Pharm. Centralbl. 1852 p. 777; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 515.

2) Pelouze und Boudet, Ann. der Chem. und Pharm. XXIX. p. 41; Playfair, ibid. XXXVI. p. 152.

Ein der Muskatbutter ähnliches Fett ist die Otoba [1]), die aus den Früchten von *Myristica Otoba* gewonnen wird. Sie schmilzt bei 38° und verbreitet dabei einen eigenthümlichen, unangenehmen Geruch. Sie enthält Myristin.

Wenn man die aus der Magnesiaseife ausgeschiedene Myristinsäure in Alkohol löst, so bleibt eine schwer lösliche Substanz zurück, die aus Aether umkrystallisirt, farblose, glasglänzende Prismen bildet, die bei 133° schmelzen und dann eine krystallinische Gestalt annehmen, nach stärkerem Erhitzen aber amorph erstarren.

Die Analyse dieses Körpers, *Otobit* genannt, gab:

	Versuch.	
Kohlenstoff	73,19	72,86
Wasserstoff	6,35	6,46
Sauerstoff	20,46	20,68

Uricoechea nimmt für den Otobit die Formel $C_{24}H_{13}O_5$ an. (Der Otobit scheint grosse Aehnlichkeit mit dem Oroselon zu haben.)

Haselnussöl. Die Haselnüsse (*Corydalis avellana*) geben beim Auspressen gegen 60 Proc. eines farblosen oder hellgelben Oeles von süssem Geschmack. Sein spec. Gewicht = 0,9245 bei 15°. Es wird bei — 10° fest.

Das aus den gereinigten Samen kalt ausgepresste Oel gab bei der Analyse:

	Lefort.	
Kohlenstoff	76,65	77,15
Wasserstoff	11,46	11,73
Sauerstoff	11,89	11,12
	100,00	100,00.

Die durch die Einwirkung von *Chlor* auf das Oel entstehende Verbindung ist weiss, farblos, etwas dicker als das reine Oel und von 1,081 spec. Gew. bei 3,5°; sie enthält 21,06—20,25 Proc. Chlor.

Das *gebromte* Oel ist gelblich, von derselben Consistenz wie das vorhergehende Oel und von 1,280 spec. Gewicht bei 2,3°; es enthält 36,58—36,35 Proc. Brom.

Nussöl, aus den Wallnüssen (*Juglans regia*) gewonnen, ist, frisch bereitet, grünlich, wird aber mit der Zeit blassgelb. Nach von Saussure ist sein spec. Gewicht 0,9283 bei 12°; 0,9194 bei

1) Uricoechea (1854), Ann. der Chem. und Pharm. XCI. p. 369; Journ. für prakt. Chem. LXIV. p. 47.

25°; 0,871 bei 94°. Es ist geruchlos und von angenehmem Geschmacke. Bei — 15° wird es dick; bei — 27,5° erstarrt es zu einer weissen Masse. Die Wallnüsse geben bis zu 50 Proc. Oel.

Das Nussöl ist noch trocknender als das Leinöl und dient deshalb in der feinen Malerei.

Es gab bei der Analyse:

	Saussure.	*Lefort.*	
Kohlenstoff	79,77	70,62	70,81
Wasserstoff	10,57	11,61	11,32
Sauerstoff	9,13	17,77	17,87
Stickstoff	0,53	,,	,,
	100,00	100,00	100,00.

Das *gechlorte* Nussöl ist hellgelb und von Honigconsistenz. Sein spec. Gewicht ist 1,111 bei 12°; es enthält 27,12—27,25 Proc. Chlor.

Das *gebromte* Oel hat die Farbe und die Consistenz des gechlorten Oeles; sein spec. Gewicht = 1,409 bei 17,5°; es enthält 46,84—46,75 Proc. Brom.

Mohnöl, durch Auspressen aus den Mohnsamen (*Papaver somniferum*) gewonnen, ist blassgelb, dünnflüssig und wohlschmeckend. Sein spec. Gewicht = 0,9249 bei 15°. Es erstarrt bei — 18°; wird aber erst bei — 2° und zwar erst nach Stunden flüssig. Es löst sich in 25 Th. kaltem und in 6 Th. siedendem Alkohol. Es lässt sich mit Aether in allen Verhältnissen mischen.

Es gab bei der Analyse:

	Sacc[1]).		*Lefort.*	
Kohlenstoff	76,74	76,52	77,23	77,17
Wasserstoff	11,50	11,76	11,36	11,26
Sauerstoff	11,76	11,72	11,41	11,57
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Das *gechlorte* Oel ist gelb und etwas dunkler, als das reine Oel. Seine Consistenz ist die des Ricinusöles; sein spec. Gewicht = 1,070 bei 13°. Es enthält 20,41—20,30 Proc. Chlor.

Das *gebromte* Oel ist gelblich und von derselben Consistenz

1) Sacc (1849), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXVII. p. 473; Journ. für prakt. Chem. XLIX. p. 296; Pharm. Centralbl. 1850 p. 91; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1849 p. 704.

wie das chlorhaltige Oel; sein spec. Gewicht = 1,279 bei 2°. Es gab bei der Analyse 36,51—36,74 Proc. Brom.

Man benutzt das Mohnöl als Speiseöl, sowie im gebleichten Zustande in der Oelmalerei.

Gänsefett. Dieses Fett ist eben so wie das Fett anderer Thiere ein Gemenge von Glycerinverbindungen. Bei der Verseifung giebt es ein Gemenge von Margarinsäure, Stearinsäure und Oelsäure, sowie sehr kleine Mengen flüchtiger Säuren von dem Geruch der Buttersäure oder Capronsäure [1]).

§ 1303. Olivenöl. Durch Auspressen der fleischigen Hülle der Oliven (*Olea europaea*) erhalten, kommt in verschiedener Qualität im Handel vor. Die vorzüglichste Sorte, das *Jungfernöl* (huile vierge) wird aus reifen und frischen Oliven durch kaltes Pressen gewonnen. Ein geringeres Oel wird durch Anrühren des bei der Bereitung des Jungfernöles bleibenden Rückstandes mit siedendem Wasser und nochmaliges Auspressen dargestellt; es ist schwer vollkommen zu klären und wird leicht ranzig. Letzteres Oel wird in der Türkischrothfärberei, zum Einfetten der Wolle behufs des Verspinnens etc. verwendet. Dasjenige, das zu erster Anwendung fähig ist, heisst *Tournantöl* (*huile tournante*), das zum Einfetten der Wolle dienende *Lampantöl* (*huile lampante*). Ersteres reagirt sauer, enthält also freie fette Säuren, ist dick, trüb und ranzig; es besitzt die Eigenschaft, mit kohlensaurem Natron oder Kali eine Emulsion zu bilden, die in der Rothfärberei den Namen Weissbad führt. Ein dickes, unreines, sogenanntes *Huile d'enfer* scheidet sich in den Cisternen (*enfers* genannt) ab, indem man das zum Auspressen der Oliven benutzte Wasser aufbewahrt; es dient zur Seifenfabrikation.

Das reine Olivenöl ist blassgelb, von süssem, angenehmem Geschmacke und schwachem Geruche. Nach von Saussure ist sein spec. Gewicht = 0,9192 bei 12°; 0,9109 bei 25°; 0,8932 bei 50°; 0,8624 bei 94°. Es erstarrt bei einigen Graden unter Null. Das warm ausgepresste Oel enthält mehr Margarin als das auf kaltem Wege gewonnene.

---

1) Chevreul, a. a. O.; Gottlieb, Ann. der Chem. und Pharm. LVII. p. 33.

Es gab bei der Analyse:

	Saussure.	Gay-Lussac u. Thénard.	Lefort.	
Kohlenstoff	76,03	77,21	77,51	77,20
Wasserstoff	11,55	13,36	11,56	11,35
Sauerstoff	12,07	9,43	10,93	11,45
Stickstoff	0,35	"	"	"
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Das *gechlorte* Olivenöl ist farblos und von der Consistenz des Ricinusöles; sein spec. Gewicht = 1,078 bei 10°; es enthält 20,47—21,01 Proc. Chlor.

Das *gebromte* Olivenöl ist gelblich und von derselben Consistenz wie das gechlorte Oel; sein spec. Gewicht = 1,276 bei 9,5°. Es enthält 36,48—36,37 Proc. Brom.

Das Olivenöl ist seines hohen Preises wegen oft Verfälschungen mit geringeren Oelen, namentlich mit Sesamöl, Mohnöl und Arachisöl ausgesetzt (vergl. *Oelprobe,* § 1297).

Palmöl [1]) ist ein Pflanzenfett, das aus der Frucht einer Palmenart, *Avoira Elais* oder *Elais guianensis*, nach Anderen dagegen von *Cocos butyracea*, *C. nucifera* und *Areca oleracea* ausgeschmolzen wird; es ist ein Erzeugniss der afrikanischen Tropen, welches von der Westküste dieses Landes nach Europa gebracht wird. Das Palmöl ist ein rothgelbes Fett von Butterconsistenz, dessen starker, angenehmer Geruch an den der Veilchenwurzel erinnert. Im frischen Zustande schmilzt es bei 27°, der Schmelzpunkt steigt aber mit der Zeit bis auf 31° und selbst 36°, da die darin enthaltenen Glyceride sich in Glycerin und freie, fette Säuren zersetzen. Es besteht zum grössten Theil aus Palmitin (§ 1237) und kleinen Mengen Oleïn.

Man benutzt das Palmöl zur Fabrikation harter Seifen und Kerzen (ein grosser Theil der sogenannten Stearinsäurekerzen des Handels besteht aus Palmitinsäure und Palmöl).

Wird das Palmöl rasch bis zu 240° erhitzt und wenige Minuten bei dieser Temperatur erhalten, so wird es vollkommen gebleicht [2]).

1) Pelouze und Boudet, a. a. O.; Frémy, Compt. rend. XI. p. 872.

2) Ueber das Bleichen des Palmöles siehe Zier, Journ. für prakt. Chem. XIV. p. 41; Lampadius, ibid. p. 314, 455; Michaëlis, ibid. XVII. p. 218; J. J. Pohl (1854), Journ. für prakt. Chem. LIII. p. 240.

Galambutter von *Bassia butyracea*, wird zuweilen mit Palmöl verwechselt, mit dem sie viel Aehnlichkeit hat, jedoch röther von Farbe ist, schon bei 20—21° schmilzt und sich übrigens wie das Palmöl verhält.

Vateriatalg[1]), Pineytalg, Malabasischer Talg, aus den Früchten von *Vateria indica* gewonnen, ist weisslichgelb, wachsartig, von 0,926 spec. Gewicht, schmilzt bei 35°, ist geschmacklos, riecht nicht unangenehm. Alkohol von 0,82 zieht daraus 2 Proc. eines angenehm riechenden Oleïns, sowie einen gelben Farbstoff aus.

Es gab bei der Analyse:

	Babington.
Kohlenstoff	77,0
Wasserstoff	12,3
Sauerstoff	10,7
	100,0.

Schweinefett, Schmalz. Sein spec. Gewicht = 0,938 bei 15°. Es erstarrt bei etwa 30°. Es enthält Stearin, Margarin, Oleïn und eine riechende Substanz. Es löst sich in 36 Th. siedendem Weingeist von 0,816.

Es enthält:

	Chevreul.
Kohlenstoff	79,70
Wasserstoff	11,15
Sauerstoff	9,15
	100,00.

Weintraubenkernöl. Die Weinbeerenkerne enthalten 10—11 Proc. Oel. Es ist hellgelb und wird mit der Zeit braun. Sein Geschmack ist fade. Es ist geruchlos. Sein spec. Gewicht = 0,9202 bei 15°. Es erstarrt bei — 16°. Es wird nicht zur Nahrung verbraucht und soll sich schlecht zum Brennen eignen, da es bei dem Reinigen einen Verlust von 15 Proc. erleidet. Man hat indessen berechnet, dass allein die bei der Weinproduction Frankreichs abfallenden Kerne jährlich 110,000 Centner dieses Oeles liefern könnten.

Sonnenblumenöl. Die Samen von *Helianthus annuus* liefern ungefähr 15 Proc. eines klaren, gelblichen Oeles, das ange-

---

1) Babington, Quart. Journ. of Science XIX. p. 177.

nehm riecht und fade schmeckt. Sein spec. Gewicht = 0,9262 bei — 15°. Bei 16° wird es fest. Es dient als Speiseöl, sowie zum Brennen.

Tabaksamenöl. Die Samen des Tabaks (*Nicotiana Tabacum*) enthalten 31—32 Proc. eines trocknenden, klaren, gelblich grünen, farblosen, faden Oeles von 0,9232 spec. Gewicht bei 15°. Bei — 15° ist es noch flüssig. Es enthält nichts von der Schärfe des Tabaks.

Sesamöl. Der Sesam oder Flachsdotter (*Sesamum orientale*), aus der Familie der Labiaten, stammt ursprünglich aus Indien, wird aber jetzt häufig bei uns als Oelpflanze angebaut, da der Sesam unstreitig diejenige Oelpflanze ist, welche den höchsten Ertrag an Körnern und Oel liefert. Die Samen geben durchschnittlich 50 Proc. eines Oeles von 0,9235 spec. Gewicht bei 15°.

Es enthält:

	Lefort.	
Kohlenstoff	70,52	70,36
Wasserstoff	10,80	10,68
Sauerstoff	18,68	18,96
	100,00	100,00.

Das *gechlorte* Oel ist gelb und etwas dunkler als das reine Oel; sein spec. Gewicht = 1,065 bei 0°. Es enthält 17,38—17,10 Proc. Chlor.

Das *gebromte* Oel hat ein spec. Gewicht von 1,251 bei 18° und enthält 32,81—32,41 Proc. Brom.

Kuhbutter [1]). Nach Chevreul besteht die gewöhnliche Butter aus Stearin, Margarin und Oleïn nebst kleinen Mengen von Glyceriden, welche flüchtigen Säuren (Buttersäure, Capronsäure, Caprinsäure) entsprechen, denen die Butter ihren Geruch verdankt.

Nach Heintz enthält die Butter viel Palmitin und wenig Stearin, sowie kleine Mengen von Glyceriden, welche bei der Verseifung Myristinsäure und *Butinsäure* ($C_{40}H_{40}O_4$, sie ist weniger löslich in Alkohol als die Stearinsäure und wird durch essigsaure Magnesia leichter gefällt) liefern.

Die Butter löst sich in 28 Th. siedendem Alkohol von 0,82.

---

1) Chevreul, a. a. O.; Bromeis, Ann. der Chem. und Pharm. LXII. p. 46; Lerch, ibid. XLIX. p. 212; Heintz, Journ. für prakt. Chem. LX. p. 301.

Sie wird leicht ranzig; man beugt dem Ranzigwerden vor, indem man die Butter salzt und dieselbe schmilzt, damit die fremden, beigemengten Substanzen ausgeschieden werden (siehe § 1036 die Extraction der flüchtigen, fetten Säuren aus der Butter).

§ 1304. Ricinusöl [1]). Man erhält es durch Auspressen der Samen von *Ricinus communis*. Es ist dickflüssig und meist farblos. Nach von Saussure ist sein spec. Gewicht 0,9699 bei 12°; 0,9575 bei 25°; 0,9081 bei 94°. Es ist geruchlos und von scharfem Geschmack, der durch Magnesia hinweggenommen werden kann. Bei — 18° erstarrt es zu einer gelben, durchscheinenden Masse. An der Luft wird es ranzig, verdickt sich und trocknet endlich aus. Es löst sich leicht in dem gleichen Volumen absoluten Alkohols; in Aether ist es gleichfalls leicht löslich.

Das Ricinusöl ist ein Gemenge mehrerer Glyceride. Beim Verseifen mit einem Alkali bildet sich eine in Wasser vollkommen lösliche Seife, aus welcher Mineralsäuren ein Gemenge fetter, bei gewöhnlicher Temperatur flüssiger Säuren abscheiden. Dieses Gemenge besteht zum grössten Theile aus Ricinölsäure (§ 1191); löst man es in $^1/_3$ Volumen Alkohol und setzt die Lösung einer Temperatur von — 10° oder 12° aus, so setzen sich daraus kleine Mengen perlmutterglänzender Blättchen ab, die ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure zu sein scheinen (Saalmüller).

Das Ricinusöl gab bei der Analyse:

	Saussure.	Ure.	Lefort.	
Kohlenstoff	74,18	74,00	74,58	74,35
Wasserstoff	11,03	10,29	11,48	11,35
Sauerstoff	14,79	15,71	13,94	14,30
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Erhitzt man Ricinusöl in einer Retorte bis auf 265°, so beginnt es zu sieden und es destillirt eine ölige Flüssigkeit über, ohne dass sich Gas in grösserer Menge entwickelt; es geht ungefähr $^1/_3$ des Oeles über. Steigert man sodann die Temperatur, so bläht sich die

1) Bussy und Lecanu, Journ. de Pharm XIII. p. 57; Playfair, Phil. Magaz. Dec. 1846, XXIX. p. 475; Saalmüller, Ann. der Chem. und Pharm. LXIV. p. 109; Rochleder, ibid. LIX. p. 260; Svanberg und Kalmodin, Journ. für prakt. Chem. XLV. p. 431; Scharling, ibid. XLV. p. 434; Kohl, Archiv der Pharm. VI. p. 58; Bouis, Compt. rend. XXXIII. p. 141; Slanek, Journ. für prakt. Chem. LXIII. p. 138.

Substanz in der Retorte auf und droht überzusteigen. Wird die Destillation unterbrochen, bevor dieses Aufsteigen eintritt, so findet man in der Retorte einen in Wasser, Alkohol und Aether flüchtigen und fetten Oelen unlöslichen Rückstand; er wird mit Aether behandelt, um alles unzersetzte Ricinusöl auszuziehen und sodann in Kali gelöst; die so erhaltene Seife enthält eine fette Säure, die bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssig ist, zwischen 18 und 20° schmilzt, sich leicht in absolutem Alkohol, wenig in Weingeist auflöst. Nähere Angaben über den Rückstand der Destillation des Ricinusöles siehe in Stanek's Abhandlung.

Die bei dieser Destillation übergegangenen Producte enthalten Oenanthylhydrür (§ 1137), Oenanthylsäure (§ 1141), sowie eine kleine Menge Acrolein und feste Fettsäuren.

Ammoniak bildet mit dem Ricinusöl Ricinolamid (§ 1194).

Beim Erhitzen von Ricinusöl mit festem Kalihydrat erhält man Octyloxydhydrat (§ 1168 oder vielleicht auch Heptyloxydhydrat), sowie Fettsäure (§ 1185).

Leitet man durch eine Lösung von Ricinusöl in absolutem Alkohol salzsaures Gas, so verwandelt sich das Ricinusöl in Glycerin und in Aethylverbindungen der fetten Säuren, die zuerst mit dem Glycerin (§ 513) verbunden waren.

Untersalpetersäure macht das Ricinusöl fest (§ 1195). Nach Boudet soll das Ricinusöl auch durch die Einwirkung von schwefliger Säure fest werden; Paulmüllern gelang es nicht, diese Reaction zu bewirken.

In der Wärme greift die Salpetersäure das Ricinusöl heftig an; erhält man das Gemisch im Sieden, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln, so erhält man Oenanthylsäure (§ 1141), während der Rückstand Korksäure enthält, die sich beim Erkalten aus der salpetersauren Flüssigkeit absetzt; in der Mutterlauge ist auch viel Oxalsäure enthalten.

Ein Gemisch von Schwefelsäure und zweifach chromsaurem Kali bildet mit Ricinusöl Oenanthylsäure, sowie ein neutrales, farbloses, sehr flüssiges scharfes Oel, das mit ammoniakalischem salpetersauren Silberoxyd einen Niederschlag giebt, welcher schnell reducirt wird. Arzbächer[1]) hält dieses Oel für Valerylhydrür (§ 1057).

---

1) Arzbächer, Ann. der Chem. und Pharm. LXXIII. p. 202.

Chlor und Brom bilden mit dem Ricinusöl sehr dicke und gefärbte Producte.

Das *gechlorte* Oel hat ein spec. Gewicht von 1,071 bei 17,5° und enthält 19,68—19,61 Proc. Chlor. Das *gebromte* Oel ist sehr zersetzbar und enthält 35,06—34,94 Proc. Brom (Lefort).

Das Ricinusöl wird in der Medicin als Abführmittel angewendet. Soubeiran schreibt die abführende Eigenschaft einem eigenthümlichen scharfen Harze zu, das durch Verseifen des Ricinusöles mit Kalk und Ausziehen der Seife mit Aether erhalten werden könne.

§ 1305. Wir beschliessen die Beschreibung der natürlichen Fettsubstanzen mit zwei Tabellen [1]), welche den Grad der Flüssigkeit und Verbrennlichkeit einer grossen Anzahl von Oelen angeben.

Grad der Flüssigkeit und Erstarrungspunkt der Oele.

Oele der Samen von	*Erforderliche Zeit, um auszufliessen (in Secunden).*		*Grad der Flüssigkeit (Wasser = 1000).*		*Das Oel ist demnach weniger flüssig als Wasser.*		*Erstarrungspunkt in Graden nach R.*
	+ 15° R.	+ 7° R.	+ 15° R.	+ 7° R.	+ 15° R.	+ 7,5° R.	
					Mal	Mal	
Ricinus communis L. . .	1830″	3390″	4,9	2,6	203	377	— 17,5
Olea Europaea L. . . .	195	284	46,1	31,6	21,6	31,5	+ 2,5
Cucurbita pepo L. . . .	185	240	48,6	37,5	20,5	26,6	— 15
Corylus avellana L. . .	166	218	54,2	41,2	18,4	24,2	— 18,5
Brassica campestris oleifera Dec.	162	222	55,5	40,5	18,0	22,4	— 6,3
Brassica napus oleifera Dec.	159	204	56,6	44,1	17,6	22,6	— 3,8
Fagus sylvatica L . . .	158	237	56,9	37,9	17,5	26,3	— 17,5
Sinapis alba L.	157	216	57,3	41,7	17,4	24,0	— 16,3
Amygdalus communis L. .	150	209	60,0	43,0	16,6	23,3	— 2,3
Brassica praecox Dec. . .	148	205	60,8	43,9	16,4	23,7	— 10
Evonymus europaeus L. .	143	210	62,9	42,8	15,9	23,3	— 20
Raphanus sativus L. . .	143	197	62,9	45,6	15,9	21,9	— 16,3
Brassica napobrassica Mill.	142	200	63,3	45,0	15,8	22,2	— 3,8
Sinapis nigra L.	141	175	63,8	51,4	15,6	19,4	— 17,5
Brassica rapa L. . . .	136	198	66,1	45,4	15,1	22,0	— 7,5
Papaver somniferum L. .	123	165	73,1	54,5	13,6	18,3	— 18,5

1) Noch bei — 15° flüssig.

Oele der Samen von	*Erforderliche Zeit um auszufliessen (in Secunden).*		*Grad der Flüssigkeit (Wasser = 1000).*		*Das Oel ist demnach weniger flüssig als Wasser.*		*Erstarrungspunkt in Graden nach R.*
	+ 15° R.	+ 7° R.	+ 15° R.	+ 7° R.	+ 15° R.	+ 7° R.	
					Mal	Mal	
Myagrum sativum L. . .	1119''	3160''	75,6	56,2	213,2	317,7	—18,8
Atropa belladonna L. . .	118	157	76,2	57,3	13,1	17,3	—27,5
Helianthus annuus L. . .	114	148	78,9	60,8	12,6	16,4	—13
Pinus sylvestris L. . . .	107	151	84,1	59,6	11,8	16,7	—18,8
Lepidium sativum L. . .	103	130	87,3	69,2	11,4	14,4	—30
Vitis vinifera L.	99	128	90,9	70,3	11,0	14,2	—15
Prunus domestica L. . .	93	132	96,7	68,1	10,3	14,7	— 5,8
Nicotiana tabacum L. . .	90	122	100,0	73,7	10,0	13,5	(1)
Hesperis matronalis L. . .	89	112	101,1	80,3	9,8	12,4	(1)
Juglans regia L.	88	106	102,2	84,9	9,7	11,8	—27,5
Linum usitatissimum L. .	88	104	102,2	86,5	9,7	11,5	—27,5
Cannabis sativa L. . . .	87	107	103,4	84,2	9,6	11,9	—27,5
Pinus picea, Duroi . . .	85	102	105,8	88,2	9,4	11,3	—27,5
Reseda luteola L . . .	73	96	123,7	93,7	8,0	10,7	(1)
Destillirtes Wasser . . .	9	9	1000	1000			

Verbrennlichkeit der Oele.

In Lampen ohne Docht.		
Oel aus	*Quantität in (einer Stunde)*	
	Oel verbrannt.	*Wasser verdampft.*
Olea europaea L.	53,1 gr.	150 gr.
Helianthus annuus L.	41,0	133
Myagrum sativum L.	36,0	105
Cucurbita pepo L.	34,2	101
Reseda luteola L.	34,1	100
Amygdalus communis L.	33,5	99
Corylus avellana L.	32,5	97
Evonymus europaeus L.	32,1	95
Cannabis sativa L.	31,4	94
Prunus domestica L.	30,8	90
Fagus sylvatica	30,5	87

Oel aus	In Lampen ohne Docht. Quantität in (einer Stunde)	
	Oel verbrannt.	Wasser verdampft.
Pinus picea, Duroi	30,0 gr.	84 gr.
Sinapis alba L.	29,3	82
Atropa belladonna L.	29,0	82
Brassica rapa L.	27,5	70
Brassica campestris ol. Dec.	26,9	68
Pinus sylvestris L.	26,5	65
Lepidium sativum L.	24,4	58
Linum usitatissimum L.	24,2	57
Juglans regia L.	23,4	55
Ricinus communis L.	23,3	46
Brassica napus ol. [1]) Dec.	23,1	54
Raphanus sativus L.	20,0	42
Papaver somniferum L.	19,8	41
Brassica napobrassica Mill.	18,7	39
Vitis vinifera L.	18,4	33
Nicotiana tabacum L.	17,7	36
Brassica praecox Dec.	16,7	35
Brassica napus ol. [2]) Dec.	02,0	22
Sinapis nigra L.	Verlöscht nach einigen Minuten.	
Hesperis matronalis L.		

Oel aus	In Lampen mit Docht. Quantität (in einer Stunde)	
	Oel verbrannt.	Wasser verdampft.
Prunus domestica L.	68 gr.	260 gr.
Olea europaea L.	62	230
Evonymus europaeus L.	61	225
Corylus avellana L.	53,4	190
Amygdalus communis L.	52,8	183
Helianthus annuus L.	51,8	185
Fagus sylvatica L.	50,0	170
Pinus picea, Duroi	49,8	164
Brassica praecox Dec.	48,5	169
Pinus sylvestris L.	47,3	160
Ricinus communis L.	47,0	168
Cannabis sativa L.	46,0	155

1) Raffinirt.

2) Nichtraffinirt.

In Lampen mit Docht.		
Oel aus	*Quantität (in einer Stunde)*	
	Oel verbrannt.	*Wasser verdampft.*
Juglans regia L.	45,0 gr.	150 gr.
Reseda luteola L.	44,0	148
Brassica napus ol. [1]) Dec.	43,8	144
Cucurbita pepo L.	43,7	135
Raphanus sativus L.	43,0	138
Brassica campestris ol. Dec.	42,0	140
Lepidium sativum L.	42,7	137
Brassica napus ol. [2]) Dec.	40,0	133
Linum usitatissimum L.	38,7	121
Vitis vinifera L.	37,0	120
Atropa belladonna L.	38,2	110
Myagrum sativum L.	34,0	101
Nicotiana tabacum L.	33,2	95
Brassica rapa L.	33,0	94
Papaver somniferum	31,0	80
Brassica napobrassica Mill.	29,8	78
Sinapis alba L.	29,4	70
Sinapis nigra L.	25,0	68
Hesperis matronalis	24,0	59

1) Raffinirt.

2) Nichtraffinirt.

Cerotinsäurereihe.

§ 1306. Sie enthält nur *eine*, mit der Ameisensäure-, Essigsäure-, Propionsäure-, Buttersäure-, Palmitinsäure- und Stearinsäuregruppe homologe Gruppe.

Cerotinsäuregruppe.

§ 1307. Diese Gruppe enthält nur eine Säure nebst einigen Derivaten derselben. Die Cerotinsäure ist ein Oxydationsproduct des Ceryloxydhydrates (*Siebenundzwanzigste Reihe*).

Cerotinsäure.

Synon.: Cerin des Bienenwachses.

Zusammensetzung: $C_{54} H_{54} O_4 = C_{54} H_{53} O_3, HO$.

§ 1308. Aus dieser Säure[1]) besteht wesentlich der in siedendem Alkohol lösliche Theil des Bienenwachses.

Sie bildet sich bei der trocknen Destillation des chinesischen Wachses, sowie bei der Einwirkung von schmelzendem Kali auf die nämliche Substanz.

---

1) John, Chem. Schrift III. p. 38 u. 51; Boudet und Boissenot, Journ. de Pharm. XIII. p. 38; Ettling, Ann. der Chemie u. Pharm. II. p. 267; Hess, ibid. XXVII. p. 3; Journ. für prakt. Chem. XIII. p. 411; Ettling, Ann. d. Chem. und Pharm. II. p. 253; Gerhardt, Revue scientif, Mai 1843 p. 362; Journ. für prakt. Chem. XXX. p. 10; Lewy, Revue scientis, Mai 1843 p. 365; Journ. für prakt. Chem. XXX. p. 13; Brodie, Phil. Magaz (3) XXXIII. p. 217; Journ. für prakt. Chem. XLV. p. 335; Ann. der Chem. und Pharm. LXVII. p. 180; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 701.

Behandelt man bei etwa 62 bis 63° geschmolzenes Bienenwachs mit siedendem Alkohol, so löst sich ein grosser Theil auf und man erhält eine bei 70—72° schmelzende Substanz, die härter ist als das unangegriffene Wachs, spröde und von fast krystallinischer Structur. Sie besteht aus unreiner Cerotinsäure. Um dieses Product zu reinigen, löst man es vollständig in siedendem Alkohol und setzt eine weingeistige, siedende Lösung von essigsaurem Bleioxyd hinzu; der Niederschlag wird auf ein Filter gebracht und zuerst mit absolutem Alkohol, dann mit Aether ausgezogen, um gewisse neutrale Substanzen, die den Schmelzpunkt der Säure erniedrigen würden, zu entfernen. Das so gereinigte Bleisalz wird mit concentrirter Essigsäure zersetzt, das Product mit siedendem Alkohol ausgezogen und in der Wärme in Alkohol gelöst.

Die Cerotinsäure setzt sich in kleinen, bei 78° schmelzenden Krystallkörnern ab. Die geschmolzene Substanz giebt beim Erkalten eine krystallinische Substanz.

Krystallisirt man die bei 72° schmelzende Cerotinsäure wiederholt aus Aether um, so erhält man sie endlich mit dem Schmelzpunkt 78° und allen Eigenschaften der nach vorstehendem Verfahren gereinigten Säure. Die Mutterlaugen enthalten Spuren einer anderen fetten Säure.

Bei der Analyse gab die Cerotinsäure folgende Zahlen:

	Brodie.				*Theorie.*
Kohlenstoff	78,98	78,63	78,82	78,95	79,02
Wasserstoff	13,12	13,04	13,04	13,10	13,17
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	7,81
					100,00.

Im reinen Zustande lässt sich die Cerotinsäure unverändert überdestilliren, die unreine Säure zersetzt sich aber dabei hauptsächlich in ölige Kohlenwasserstoffe von nicht constantem Schmelzpunkt, in welchen kleine Mengen einer fetten Säure und anderer sauerstoffhaltiger Substanzen aufgelöst sind.

Chlor verwandelt die Cerotinsäure in eine eigenthümliche Säure (§ 1320).

§ 1309. Bienenwachs. Das Wachs, dessen sich die Bienen zum Bau der Zellen und Vorrathskammern für den Honig bedienen, wird von dem Körper der Bienen unter den schuppigen Ringen, welche den Hintertheil ihres Körpers bedecken, in Gestalt kleiner

Schüppchen abgesondert. Der herrschenden Ansicht entgegen, hat es sich nach den Beobachtungen von Johann Hunter und Franz Huber herausgestellt, dass der von den Bienen eingetragene Blüthenstaub ausschliesslich zur Nahrung der jungen Brut dient. Genannte Forscher fütterten Bienen, und zwar einen und denselben Schwarm in einem Zimmer, in dem kein Wachs vorhanden war, mit Honig und Zuckerlösung, und fanden, dass jedes Mal und aus beiden Substanzen einige Wachszellen gebildet worden waren. Aus $^1/_2$ Kilogr. zu Syrup gekochtem Zucker bereitete der Schwarm das eine Mal gegen 90 Gramme eines sehr reinen Wachses. Das Wachs ist demnach ein Product des Thierkörpers. Neuere Versuche von Gundlach, Dumas und Milne Edwards [1]) bestätigten die älteren Untersuchungen in jeder Beziehung.

Um das Wachs zu gewinnen, sammelt man die Waben und entfernt daraus den Honig durch Auspressen; durch Auspressen in siedendem Wasser und langsames ruhiges Erkaltenlassen erhält man die Wachsscheiben, welche in den Handel kommen, nachdem die untere, bröckliche unreine Schicht abgeschabt worden ist.

Das so erhaltene Wachs ist das *gelbe Wachs;* es schmilzt bei 62—36°. John beobachtete zuerst, dass es ein Gemenge zweier Stoffe sei, die sich durch ihre Löslichkeit in Alkohol von einander unterscheiden: der eine, in siedendem Alkohol lösliche, bildet die Cerotinsäure (früher *Cerin* genannt); der andere, in Alkohol wenig lösliche Stoff ist unter dem Namen *Myricin* bekannt und besteht nach Brodie aus palmitinsaurem Myricyloxyd (§ 1239). Ausser diesen beiden Bestandtheilen enthält das Bienenwachs kleine Spuren fremder Körper, welchen das Wachs seine Farbe, seinen aromatischen Geruch und eine gewisse Fettigkeit verdankt [2]).

---

1) Dumas und Milne Edwards, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XIV. p. 400.

2) Nach Lewy enthält das Bienenwachs 4—5 Proc. einer sehr weichen, bei 28,5° schmelzenden, in Alkohol und Aether leicht löslichen, Lakmus röthenden Substanz, welche er mit dem Namen *Ceroleïn* bezeichnet. Diese Substanz wird erhalten, indem man das Wachs mit siedendem Alkohol behandelt, das Cerin durch Erkaltenlassen der Flüssigkeit abscheidet und die abfiltrirte weingeistige Lösung abdampft, wobei das Ceroleïn zurückbleibt.

Das Ceroleïn enthält:

Die Verhältnisse der Cerotinsäure und des Myricins variiren beträchtlich in dem Bienenwachse: John, sowie Bucholz und Brandes nehmen an, dass das Cerin $^9/_{10}$ des Wachses ausmache, während es nach Boudet und Beisserot nur $^7/_{10}$ beträgt.

Hess untersuchte ein Wachs, welches zu $^9/_{10}$ aus Myricin bestand, und Brodie fand ein Wachs aus Ceylon, das vollkommen frei von Cerotinsäure war. Nach letzterem Chemiker enthält das Wachs aus der englischen Grafschaft Surrey 22 Proc. Cerotinsäure.

Um das gelbe Wachs zu bleichen, wird dasselbe gebändert, d. h. in dünne Bänder verwandelt, welche man auf in Rahmen gespannte Leinwand gebreitet, dem Thau und dem Sonnenlichte so lange aussetzt, bis diese nicht weiter wirken; man schmilzt die Wachsbänder um und wiederholt die Operation des Bleichens und Umschmelzens, bis der Querbruch durchgängig weiss erscheint. Solly hat vorgeschlagen, das gelbe Wachs dadurch zu entfärben, dass man das geschmolzene Wachs mit einer kleinen Menge Schwefelsäure, die mit 2 Th. Wasser verdünnt ist und einigen Stücken von salpetersaurem Natron zusammenmischt, wo durch die sich entwickelnde Salpetersäure die färbende Substanz des Wachses zerstört wird. Die Anwendung des Chlors und des Chlorkalkes zum Bleichen des Wachses hat den Uebelstand, feste gechlorte Producte zu bilden, die dem Wachse beigemengt bleiben und bei der Verbrennung der daraus gefertigten Kerzen zur Bildung von Salzsäure Anlass geben.

Verschiedene Chemiker haben den Kohlenstoff und Wasserstoff des nicht in seine constituirenden Bestandtheile zerlegten Wachses bestimmt: wir führen davon nur die neuesten Bestimmungen von Lewy an, damit sie mit der Zusammensetzung der anderen Wachsarten verglichen werden können:

	Gebleichtes Wachs.		*Gelbes Wachs.*		
Kohlenstoff	79,27	79,20	80,00	80,48	80,20
Wasserstoff	13,22	13,15	13,36	13,36	13,44
Sauerstoff	7,51	7,65	6,64	6,14	6,36
	100,00	100,00	100,0	100,00	100,00.

Kohlenstoff	78,74
Wasserstoff	12,51
Sauerstoff	8,75
	100,00.

Das Ceroleïn scheint keine reine Substanz zu sein.

Nach diesen Zahlen enthält das weisse Wachs etwas mehr Sauerstoff als das gelbe; es ist aber nicht zu vergessen, dass beide dasselbe Cerin und dasselbe Myricin enthalten, so dass vielleicht der geringe Unterschied in der Zusammensetzung nur eine Folge der Veränderung der färbenden Substanz oder eines anderen zufällig in dem Wachse enthaltenen Körpers ist.

Das Bienenwachs ist in Wasser vollkommen unlöslich, löslich aber in allen Verhältnissen in Fetten, fetten und flüchtigen Oelen.

Bei der Destillation liefert es zuerst eine kleine Menge Wasser, das nach Polleck [1]) Essigsäure und Propionsäure enthält, sodann geht eine dicke Fettsubstanz über, welche beim Erkalten zu einer butterartigen Masse erstarrt, die nach Ettling aus einem festen Kohlenwasserstoff (Paraffin und Ceroten) und einem Gemenge fester Fettsäuren (Margarin- und Palmitinsäure) besteht; zuletzt gehen flüssige Kohlenwasserstoffe über von derselben Zusammensetzung wie das ölbildende Gas, aber von sehr verschiedenem Siedepunkt. Die Retorte enthält alsdann nur einen geringen Kohlenrückstand. Während der ganzen Dauer der Destillation entwickelt sich Kohlensäure und Kohlenwasserstoffgas.

Bei der Destillation des Bienenwachses entwickelt sich weder Acroleïn, noch Fettsäure; dadurch ist man in den Stand gesetzt, den geringsten Zusatz von Talg zu dem Wachse nachzuweisen.

Beim Sieden mit Salpetersäure bildet das Wachs dieselben Producte wie die Stearinsäure unter gleichen Verhältnissen, nämlich Pimelinsäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure u. s. w. (Gerhardt, Ronalds).

Durch Aetzkali wird das Wachs vollständig verseift.

Es ist selbstverständlich, dass das Bienenwachs die chemischen Reactionen der beiden Bestandtheile, aus denen es zusammengesetzt ist, besitzt.

Die Anwendung des Wachses ist bekannt.

§ 1310. Das *Andaquies-Wachs* ist dem Bienenwachs ausserordentlich ähnlich. Es ist das Product eines an den Ufern des Orinoko- und Amazonenstromes einheimischen Insectes; es wird besonders von den am Rio-Coqueto wohnenden Indianern gesammelt. Die Bienenart, von der dieses Wachs herrührt, baut an einem Baume

---

1) Polleck, Ann. der Chem. und Pharm. LXVII. p. 174.

eine grosse Anzahl von kleinen Nestern, die kaum 100—250 Gr. gelbes Wachs liefern.

Durch Auskochen mit Wasser gereinigt, schmilzt das Andaquies-Wachs bei 77° und besitzt ein spec. Gewicht von 0,917 bei 0°.

Es enthält:

	Lewy.	
Kohlenstoff	81,65	81,67
Wasserstoff	13,61	13,50
Sauerstoff	4,74	4,83
	100,00	100,00.

Durch Behandeln mit siedendem Alkohol wird es nach Lewy in die verschiedenen Substanzen zersetzt; nämlich in

Palmwachs (bei 72° schmelzend), ungefähr 50 Proc.
Zuckerrohrwachs (bei 82° schmelz.) „ 45 Proc.
Oelige Substanz „ 5 Proc.

§ 1311. Mehrere vegetabilische Wachsarten sind dem Bienenwachse sehr ähnlich.

Das *Palmwachs* aus der Rinde von *Ceroxylon andicola*, eine Palme, die auf den höchsten Punkten der Cordilleren in Neu-Granada vorkommt, wird durch Abschaben und Abbrühen der Rinde mit siedendem Wasser gewonnen [1]).

Aus dieser Substanz (*Cera de palma*), zu der man, um sie minder spröde zu machen, etwas Talg setzt, stellt man die Wachskuchen und Wachskerzen dar, die in dem Handel jenes Landes vorkommen.

Im rohen Zustande erscheint es als ein grauweisses Pulver, das die Rinde des Palmbaumes überzieht. Nach dem Behandeln mit siedendem Wasser und Alkohol ist es gelblichweiss, wenig löslich in siedendem Alkohol, aus welchem es beim Erkalten abgeschieden wird. Es schmilzt bei 72°.

Es gab bei der Analyse:

	Boussingault.	*Lewy.*	*Teschenmacher.*
Kohlenstoff	80,48	80,73	80,28
Wasserstoff	13,29	13,30	13,20
Sauerstoff	6,23	5,97	6,52
	100,00	100,00	100,00.

1) Boussingault, Ann. de Chim. et de Phys. XXIX. p. 333; Journ. für prakt. Chem. V. p. 357; Lewy, a. a. O.; Teschenmacher, Ann. der Chem. und Pharm. LX. p. 270.

Das *Carnaubawachs* einer Palmenart, die sich im nördlichen Brasilien häufig findet, überzieht die Blätter als eine dünne Schicht. Man schneidet die Blätter ab und trocknet sie im Schatten, wobei sich das Wachs abschuppt, welches sodann geschmolzen und als Kerzenmaterial verwendet wird.

Das Carnaubawachs ist löslich in siedendem Alkohol und Aether; beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer Krystallmasse. Es schmilzt bei 83,5°, ist sehr spröde und leicht zu pulvern.

Lewy fand darin:

Kohlenstoff	80,36	80,29
Wasserstoff	13,07	13,07
Sauerstoff	6,57	6,64
	100,00	100,00.

§ 1312. Das *Myricawachs* wird durch Auskochen der Beeren mehrerer Myricaarten mit Wasser erhalten. Die Beeren von *Myrica cerifera*, einem Strauch, der in Louisiana und selbst noch in den gemässigten Regionen der Anden häufig vorkommt, geben gegen 25 Proc. Wachs. Nach John [1]) findet sich auch auf der Südspitze von Afrika in den sandigen Gegenden der Capcolonie eine Myrica (*M. cordifolia*), ein strauchartiges Gewächs, das die dortigen Haiden bedeckt, wie die Heidelbeere die unsrigen; im December und Januar bilden sich daran rundliche grüne Beeren, die sich nach und nach mit einem bläulichen Hauch überziehen, welcher mit dem Reifwerden und Einschrumpfen der Beeren sich vermehrt und beim Abfallen die Beeren als eine körnige Masse bekleidet. Die Hottentotten kochen die Beeren mit Wasser aus und benutzen das Wachs zur Bereitung ihrer Wachskerzen.

Das rohe Wachs ist blassgrün, spröde; es ist nach Chevreul durch Kalilauge vollkommen verseifbar und giebt Stearinsäure, Margarinsäure und Oelsäure, sowie Glycerin.

Durch Behandeln mit siedendem Wasser und kaltem Alkohol gereinigt, ist dieses Wachs grünlichgelb und schmilzt bei 47,5°.

Lewy erhielt bei der Analyse:

Kohlenstoff	74,23
Wasserstoff	12,07
Sauerstoff	13,70
	100,00.

1) John, Chem. Schriften III. p. 39.

§ 1313. Das *Ocubawachs*[1]) kommt von einer Myristica, die in Para, der nördlichsten Provinz von Brasilien und wahrscheinlich auch im französischen Guyana wächst. Der Strauch, der dieses Wachs liefert, ist nach Adolf Brogniart entweder *Myristica ocoba*, Humboldt und Bonpland, oder *Myristica officinalis*, Martius, oder endlich *Myristica sebifera*, Schwartz (*Virola sebifera*, Aublet). Die Frucht hat die Gestalt und Grösse einer Flintenkugel; der Fruchtkern ist in einer dicken, schön rothen Schale eingeschlossen. Man erhält das Wachs aus den geschälten und zerstossenen Kernen durch Auskochen mit Wasser. 16 Kilogr. Kerne geben 3 Kilogr. eines Wachses, das in Belem, der Hauptstadt von Para als Kerzenmaterial verwendet wird.

Dieses Wachs ist gelblich weiss, schmilzt bei 36,5⁰ und ist löslich in siedendem Alkohol.

Lewy fand darin:

Kohlenstoff	73,90	74,09
Wasserstoff	11,40	11,30
Sauerstoff	14,70	14,61
	100,00	100,00

Das *Bicuibawachs* betrachtet A. Brogniart als von der *Myristica bicuhyba*, Schott. stammend. Es ist gelblich weiss, löst sich in siedendem Alkohol und schmilzt bei 35⁰.

Lewy fand darin:

Kohlenstoff	74,37	74,39
Wasserstoff	11,10	11,13
Sauerstoff	14,53	14,48
	100,00	100,00.

Diese Zusammensetzung entspricht nahezu der des Ocubawachses.

§ 1314. Das *Cerosin* oder *Zuckerrohrwachs*[2]) findet sich in grösserer Menge auf der Oberfläche der Schale des violetten Zucker-

---

1) Das Ocubawachs ist nicht zu verwechseln mit dem Otobatalg, einer der Muskatbutter ähnlichen Fettsubstanz von *Myristica Otoba;* vergl. *Uricoechea*, Ann. der Chem. und Pharm. XCI. p. 369.

2) Avequin, Ann. de Chim. et de Phys. LXXV. p. 218; Ann. der Chem. und Pharm. XXXVII. p. 170; Journ. für prakt. Chem. XXII. p. 230; Dumas, Ann. de Chim. et de Phys. LXXV. p. 222; Journ. für prakt. Chem. XXII. p. 242; Lewy, a. a. O.

rohrs, in geringerer Menge auf allen anderen Varietäten des Rohres; es erscheint als weisser oder meergrüner Staub, der durch Abkratzen mit einem Messer leicht von der Schale getrennt werden kann. Um es zu reinigen, krystallisirt man es aus siedendem Alkohol um. Es erscheint sodann in sehr leichten, perlmutterglänzenden Schuppen, welche auf Papier keinen Fettfleck machen.

Es gab bei der Analyse:

	Dumas.			*Lewy.*			*Theorie.*
Kohlenstoff	81,4	81,2	81,0	81,4	81,6	81,7	81,8
Wasserstoff	14,2	14,2	14,0	13,6	13,7	13,6	13,6
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,	4,6
							100,00.

Die Formeln $C_{48} H_{48} O_2$ und $C_{96} H_{96} O_4$ haben die meiste Wahrscheinlichkeit für sich und lassen das Cerosin als eine Art Aldehyd oder Aether erscheinen.

Das Cerosin schmilzt bei 82°; es ist unlöslich in kaltem Aether und Alkohol, leicht löslich dagegen in siedendem Alkohol. Es ist sehr hart und leicht zu pulvern.

Beim Behandeln mit Kali-Kalk erhielt Lewy eine weisse, krystallisirte, in siedendem Alkohol und Aether wenig lösliche, in Steinkohlentheeröl dagegen leicht lösliche, bei 93,5° schmelzende Säure.

Lewy fand in dieser *Cerosinsäure*:

Kohlenstoff	80,11	80,15	80,06
Wasserstoff	13,25	13,44	,,
Sauerstoff	,,	,,	,,

Lewy deducirt aus diesen Zahlen die Formel $C_{96} H_{96} O_6$, die noch der Controle entbehrt.

§ 1315. Das *chinesische Wachs* besteht aus cerotinsaurem Ceryloxyd (§ 1319).

Das *japanische Wachs*[1]) ist nichts Anderes als Palmitin (§ 1237).

§ 1316. Das *Kork-Wachs*[2]) oder Cerin löst sich aus Kork,

1) Oppermann, Ann. de Chim. et de Phys. XLIX. p. 242; Brandes, Archiv der Pharm. (2) XXVII. p. 288; Sthamer und Meyer, Ann. der Chem. und Pharm. XLIII. p. 335.

2) Chevreul, Ann. de Chim. XCVI. p. 170; Döpping, Ann. der Chem. und Pharm. XLV. p. 289.

der vermittelst einer Feile von den äusseren Theilen befreit worden ist, durch Aether ausziehen.

Absoluter Alkohol zieht aus Kork den nämlichen Körper aus; wird das Lösungsmittel verdunstet, so setzt sich der wachsähnliche Körper in gelblichen Nadeln ab, die man durch Umkrystallisiren farblos erhält. Der Kork enthält 1,8 bis 2,5 Proc. Wachs.

Döpping fand darin:

Kohlenstoff	75,0	74,9
Wasserstoff	10,6	10,5
Sauerstoff	14,4	14,6
	100,0	100,0.

Döpping deducirt aus diesen Resultaten die Formel $C_{50} H_{40} O_6$, welche der Controle entbehrt.

Das Korkwachs wird in siedendem Wasser weich und sinkt zu Boden. Durch siedendes Kali wird es, wie es scheint, nicht angegriffen. Auf glühende Kohlen gebracht, verdampft es eben so wie das Bienenwachs und verbreitet weisse Dämpfe. Bei der trocknen Destillation entwickelt sich etwas saures Wasser und eine grosse Menge eines Oeles, das beim Erkalten erstarrt; es hinterlässt nur sehr wenig Kohle.

Behandelt man das Korkwachs in der Wärme mit Salpetersäure, so wird es nach und nach fest, wobei sich rothe Dämpfe entwickeln. Man reinigt das Product durch Waschen mit siedendem Wasser, Auflösen in Alkohol, Filtriren und Abdampfen der Lösung. Es erscheint sodann als eine gelbbraune, durchscheinende, wachsähnliche Masse, die schon bei gelinder Wärme weich wird und unter dem Siedepunkt des Wassers schmilzt. Es löst sich leicht in Alkalien. In der Wärme giebt es brenzliche Producte. Döpping nennt das Product der Einwirkung der Salpetersäure auf das Korkwachs *Cerinsäure*.

Er fand darin:

Kohlenstoff	64,4	64,1
Wasserstoff	8,7	8,8
Sauerstoff	26,9	27,1
	100,0	100,0.

Mengt man eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit einer weingeistigen Lösung von Cerinsäure, so bildet sich ein weisser Niederschlag, der enthält:

Kohlenstoff	51,1	51,1
Wasserstoff	6,9	6,0
Bleioxyd	19,2	19,2
Sauerstoff	22,8	22,8
	100,0	100,0.

Bei der Bildung von Cerinsäure aus Korkwachs und Salpetersäure, bildet sich auch Kohlensäure und Oxalsäure.

§ 1317. Die Substanzen, welche die Blätter der Pflanzen unseres Klimas gelb und roth färben, sind von einer wachsähnlichen Substanz begleitet, mit der Mulder[1]) einige Versuche angestellt hat.

Die vermittelst Aether aus den Vogelbeeren dargestellte und so viel als möglich von dem Farbstoffe befreite Substanz gleicht vollkommen der aus der Apfelbaumrinde, bei der Darstellung des Phloridzins erhaltenen. Nach Mulder sind selbst beide Stoffe identisch und ihre Zusammensetzung lässt sich durch $C_{40}\,H_{32}\,O_{10}$ ausdrücken:

	Wachs aus Apfelbaumrinde.		*Wachs aus Vogelbeeren.*	
Kohlenstoff	69,17	69,16	68,89	69,04
Wasserstoff	8,91	8,85	9,22	9,32
Sauerstoff	21,92	21,99	21,89	21,64
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Dieses Wachs ist unlöslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol als in Aether. Es schmilzt bei 83°. Durch Alkalien wird es nur theilweise verseift, was anzudeuten scheint, dass es ein Gemenge mehrerer Substanzen ist.

Mulder stellte auch einige Versuche mit der in dem Wiesenheu enthaltenen Wachssubstanz an. Es wurde vermittelst Aether ausgezogen, mit kaltem Alkohol gewaschen und in siedendem Alkohol gelöst, bis es vollkommen farblos geworden ist.

Die Blätter vom türkischen Hollunder und die Weinblätter geben dasselbe Product; dieses Pflanzenwachs hat merkwürdigerweise die Zusammensetzung des Bienenwachses.

Metallderivate der Cerotinsäure. Cerotinsaure Salze.

§ 1318. Die Cerotinsäure ist eine einbasische Säure; die neutralen cerotinsauren Salze enthalten:

1) Mulder, Journ. für prakt. Chem. XXXII. p. 172.

$$C_{54}H_{53}MO_4 = C_{54}H_{53}O_{31}, MO.$$

Das *Bleisalz*, $C_{54}H_{53}PbO_4$ wird durch Mischen einer Lösung von Cerotinsäure in siedendem Alkohol mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Bleioxyd als weisser, voluminöser Niederschlag erhalten.

Das *Silbersalz*, $C_{54}H_{53}AgO_4$ wird durch Fällen einer weingeistigen, ammoniakalischen Lösung von Cerotinsäure mit salpetersaurem Silberoxyd in der Siedehitze dargestellt. Das Silbersalz gab bei der Analyse:

	Brodie.				*Theorie.*
Kohlenstoff	62,04	62,45	,,	,,	62,66
Wasserstoff	10,22	10,18	,,	,,	10,25
Silber	21,52	21,93	21,02	20,99	20,90

Methyl-, Aethyl-Derivate der Cerotinsäure. Cerotinsaure Aether.

§ 1319. Die cerotinsauren Aether sind cerotinsaure Salze, in welchen das Metall durch Methyl, Aethyl oder homologe Körper ersetzt worden ist.

Cerotinsaures Aethyloxyd[1]), $C_{58}H_{58}O_4 = C_{54}H_{53}(C_4H_5)O_4$ wird dargestellt, indem man Salzsäuregas durch eine Lösung der Säure in absolutem Alkohol leitet. Es hat das Ansehn des Bienenwachses und schmilzt bei 59 bis 60°.

Cerotinsaures Ceryloxyd[2]), chinesisches Wachs, $C_{108}H_{108}O_4 = C_{54}H_{53}(C_{54}H_{55})O_4$. Aus China wird eine Wachsart als Handelsartikel eingeführt, die das Product gewisser Bäume, durch den Stich eines Insectes, *Coccus ceriferus*, veranlasst, ist. Dieses Wachs, äusserlich dem Walrath ähnlich, bildet das cerotinsaure Ceryloxyd (Brodie). Es ist schneeweiss, krystallinisch, schmilzt bei 82°, ist spröde und fasriger als der Walrath. Man reinigt es durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Steinkohlentheeröl. Das Product wird mit Aether gewaschen, mit siedendem Wasser behandelt und von Neuem aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Letzterer löst es nur in geringer Menge auf.

---

1) Brodie (1848), a. a. O.

2) Lewy, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XIII. p. 445; Brodie, a. a. O.; Harbury, Journ. de Pharm. (2) XXIV. p. 136.

Man kann auch das chinesische Wachs mit Kali kochen, ohne dass es sich wahrnehmbar verseift, es zersetzt sich aber leicht durch Schmelzen mit Kali unter Bildung von cerotinsaurem Kali und Ceryloxydhydrat.

Die Analyse des chinesischen Wachses gab:

	Lewy.		*Brodie.*		*Theorie.*
Kohlenstoff	80,60	80,71	82,31	82,16	82,32
Wasserstoff	13,13	13,49	13,57	13,58	13,71
Sauerstoff	6,27	5,80	4,12	4,26	3,97
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Bei der trocknen Destillation giebt das chinesische Wachs Cerotinsäure und einen festen Kohlenwasserstoff (Ceroten).

Gechlorte Derivate der Cerotinsäure.

§ 1320. Chlorcerotinsäure, $C_{54} H_{42} Cl_{12} O_4$. Die Cerotinsäure wird durch Schmelzen in Chlorgas etwas angegriffen. Die Einwirkung des Gases wird mehrere Tage lang unterhalten, bis man keine salzsauren Dämpfe mehr bemerkt. Das Product ist durchsichtig, blassgelb und von der Consistenz eines dicken Gummis.

Das *Natronsalz* ist in Wasser fast unlöslich.

Das *chlorcerotinsaure Aethyloxyd*, $C_{58} H_{46} Cl_{12} O_4 = C_{54} H_{51} Cl_{12} (C_4 H_5) O_4$ wird ebenso wie das cerotinsaure Aethyloxyd dargestellt; es hat das Ansehn der Chlorcerotinsäure.

Siebenundzwanzigste Reihe.

§ 1321. Von dieser Reihe kennt man nur eine mit der Methyl-, Aethyl-, Amyl-, Cetyl- etc. gruppe homologe Gruppe.

Cerylgruppe.

§ 1322. Man unterscheidet einen mit dem ölbildenden Gas homologen Kohlenwasserstoff, ein mit dem gewöhnlichen Alkohol homologes Oxydhydrat und einige Derivate dieser Körper.

Ceroten.

Syn.: Paraffin.

Zusammensetzung: $C_{54} H_{54}$.

§ 1323. Das Ceroten [1]) ist ein Product der trocknen Destillation des chinesischen Wachses (cerotinsaures Ceryloxyd). Bei der Destillation bilden sich zwei Körper: Cerotinsäure, die zuerst übergeht, und eine durch Kali nicht verseifbare Substanz. Letztere ist fest und ist immer mit einer gewissen Menge Oel gemischt, das durch Pressen zwischen Fliesspapier fast vollständig abgeschieden werden kann. Man reinigt sie durch Umkrystallisiren zuerst aus einem Gemisch von Alkohol und Naphta, dann aus Aether.

Das so erhaltene Ceroten ist krystallinisch und zeigt im Allgemeinen die Eigenschaften der unter dem Namen *Paraffin* (§ 1333) begriffenen Substanz. Es schmilzt bei 57—58°.

---

1) Brodie (1848), Phil. Magaz. (3) XXXIII. p. 378; Ann. der Chem. und Pharm. LXVII. p. 199; Journ. für prakt. Chem. XLVI. p. 40; Liebig und Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 708.

Bei der Analyse gab es:

	Brodie.		*Theorie.*
Kohlenstoff	85,60	85,20	85,71
Wasserstoff	14,39	14,23	14,28
	99,99	99,43	99,99.

Wird das Ceroten wiederholt destillirt, so verwandelt es sich vollständig in ein Gemenge flüssiger Kohlenwasserstoffe, deren Siedepunkt von 75—260° und darüber, variirt.

Gechlorte Derivate des Cerotens.

§ 1324. Wenn man feuchtes Chlorgas über geschmolzenes Ceroten leitet, so verliert es seinen wachsähnlichen Character, wird gummiähnlich und verwandelt sich zuletzt in ein durchscheinendes Harz. In dem Verhältniss, als der Chlorgehalt zunimmt, wird die Substanz immer härter. Die Reaction erfordert zu ihrer Vollendung mehrere Wochen Zeit.

Brodie fand in den zu verschiedenen Zeiten der Einwirkung erhaltenen Producten:

$$C_{54}\,H_{36}\,Cl_{18},$$
$$C_{54}\,H_{33}\,Cl_{21},$$
$$C_{54}\,H_{32}\,Cl_{22}.$$

Ceryloxydhydrat.

Syn.: Cerotylalkohol, Cerotinalkohol, Cerotin.

Zusammensetzung: $C_{54}\,H_{56}\,O_2 = C_{54}\,H_{55}\,O, HO$.

§ 1325. Man erhält diesen Alkohol[1]) durch Schmelzen von chinesischem Wachs (cerotinsaures Ceryloxyd) mit Kali; die Zersetzung geht am besten bei mässigem Feuer und in gusseisernen Gefässen vor sich. Das Product löst sich in siedendem Wasser; es bildet sich eine milchige Lösung von cerotinsaurem Kali, welche Ceryloxydhydrat suspendirt enthält; man fällt die Lösung mit Chlorba-

---

1) Brodie (1848), Phil. Magaz. (3) XXXIII. p. 380; Ann. der Chem. und Pharm. LXVII. p. 201; Journ. für prakt. Chem. XLVI. p. 32; Liebig u. Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 707.

ryum und zieht den Niederschlag mit Alkohol, Aether oder Naphta aus, wodurch das Ceryloxydhydrat gelöst wird.

Durch Umkrystallisiren aus Aether oder aus absolutem Alkohol gereinigt, erscheint diese Substanz als ein bei 97° schmelzender Wachskörper.

Sie gab bei der Analyse:

	Brodie.			Theorie.
Kohlenstoff	81,55	81,76	81,59	81,81
Wasserstoff	14,08	14,25	14,26	14,14
Sauerstoff	4,37	3,99	4,15	4,05
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Mit Kali-Kalk erhitzt, giebt sie unter Wasserstoffentwicklung cerotinsaures Kali.

$$\underbrace{C_{54}H_{56}O_2}_{\text{Ceryloxydhydrat.}} + KO, HO = \underbrace{C_{54}H_{53}KO_4}_{\text{Cerotinsaures Kali.}} + 2\,H_2.$$

Bei sehr hoher Temperatur destillirt das Ceryloxydhydrat unverändert über, zum Theil zerfällt es dabei in Wasser und Ceroten.

Concentrirte Schwefelsäure greift das Ceryloxydhydrat unter Bildung von schwefelsaurem Ceryloxyd (§ 1326) an.

Die Einwirkung des Chlors auf den Cerotinalkohol ist der des Chlors auf den gewöhnlichen Alkohol ähnlich. Es bildet sich eine durchsichtige, blassgelbe, einem Gummiharz ähnliche Substanz, die durch Reiben elektrisch wird. Brodie giebt diesem Körper den Namen *Chlorocerotal*.

Die analysirte Substanz enthielt 37,62—37,89 Kohlenstoff, 4,76—4,70 Wasserstoff, 55,11—55,07 Chlor. Diese Zahlen entsprechen der Formel $C_{54}H_{40}\,{}^3/_4\,Cl_{13}\,{}^1/_4\,O_2$, was beweist, dass das Chlor Wasserstoff entziehen kann, ohne ihn zu ersetzen.

Die Einwirkung des Chlors ist wahrscheinlich nicht beendigt worden.

Schwefelsaures Ceryloxyd [1]).

Zusammensetzung: $2\,C_{54}H_{56}O_2, S_2O_6$ (?).

§ 1326. Wenn man fein zertheilten Cerotinalkohol einige Stunden lang mit überschüssiger Schwefelsäure digerirt, den entstandenen

1) Brodie (1848), a. a. O.

Brei in kaltes Wasser wirft und auf einem Filter auswäscht, das Product im leeren Raume trocknet und aus Aether krystallisirt, so erhält man das schwefelsaure Ceryloxyd rein; es ist in Wasser völlig löslich, besonders leicht in Wasser, zu welchem man etwas Alkohol gesetzt hat. Bei niederer Temperatur verdunstet, hinterlässt die Lösung die Substanz in Gestalt eines weichen Wachses.

Diese Substanz gab bei der Analyse:

	Brodie.		*Theorie.*
Kohlenstoff	74,67	74,20	74,31
Wasserstoff	13,06	12,95	12,84.

Melissinsäurereihe.

§ 1327. Diese Reihe umfasst nur eine mit der Ameisensäuregruppe etc. homologe Gruppe.

Melissinsäuregruppe.

§ 1328. Sie enthält nur eine Säure und deren Salze.

Melissinsäure.

Zusammensetzung: $C_{60} H_{60} O_4 = C_{60} H_{59} O_3, HO$.

§ 1329. Die Melissinsäure [1]) ist eine fette Säure, die beim Behandeln von Melissin (Myricyloxydhydrat, § 1334) mit Kali-Kalk auf dieselbe Weise entsteht, wie die Cerotinsäure (§ 1308) aus dem Cerotin. Diese Säure ist der Cerotinsäure sehr ähnlich, sie schmilzt aber erst bei 88 oder 89°.

Sie enthält:

	Brodie.				*Theorie.*
Kohlenstoff	79,74	79,19	79,74	79,97	79,64
Wasserstoff	13,00	13,32	13,63	13,40	13,27
Sauerstoff	7,26	7,49	6,63	6,63	7,09
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Das *Silbersalz*, $C_{60} H_{59} Ag O_4$ ist ein weisser Niederschlag, der 19,30—19,39—19,74 Proc. Silber (Theorie 19,30) enthält.

---

1) Brodie (1848), Phil. Magaz. XXXV. p. 247; Journ. für prakt. Chemie XLVI. p. 388; Ann. der Chem. und Pharm. LXXI. p. 149; Liebig und Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 705.

Dreissigste Reihe.

§ 1330. Diese Reihe enthält den Alkohol mit dem bis jetzt bekannten höchsten Atomgewichte. Durch Oxydation geht dieser Alkohol in die Melissinsäure über.

Myricylgruppe.

§ 1331. In diesen Gruppen kann man ebensowohl wie in ihren Homologen die Existenz eines Radikals $C_{60} H_{61}$ (*Myricyl*) annehmen. Man kennt auch den dem ölbildenden Gase entsprechenden Kohlenwasserstoff (*Melen*).

Melen.

Synon.: Wachsparaffin.

Zusammensetzung: $C_{60} H_{60}$.

§ 1332. Diese Substanz [1]) bildet sich bei der trocknen Destillation des Myricyloxydhydrates und des palmitinsauren Myricyloxydes (§ 1239).

Sie lässt sich ganz einfach durch trockne Destillation des Wachses erhalten: das Product wird mit Kali behandelt, um die zugleich entstandene fette Säure zu verseifen und das Gemisch des Melens mit den flüssigen Kohlenwasserstoffen von der Seife abgegossen. Dieses Gemenge liefert bei der Destillation zuerst die flüssigen Kohlenwas-

1) Brodie (1848), Philos. Magaz. XXXV. p. 254; Journ. für prakt. Chemie XLVI. p. 395; Ann. der Chem. und Pharm. LXXI. p. 157; Liebig und Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 706.

serstoffe und zuletzt erst bei verstärktem Feuer das Melen. Man presst letzteres aus und krystallisirt es aus siedendem Aether um. Gewöhnlich muss es, um es umzukrystallisiren, über Kali rectificirt werden, um eine kleine Menge einer sauerstoffhaltigen Substanz, womit es verunreinigt ist, zu entfernen.

Das Melen krystallisirt in vollkommen weissen, perlmutterglänzenden Schuppen, die ohne Geruch und Geschmack, ein spec. Gewicht von 0,89 besitzen. Es ist unlöslich in Wasser, nicht löslich in kaltem, leicht löslich aber in siedendem Alkohol; in Aether, fetten und flüchtigen Oelen löst es sich leicht auf. Es schmilzt bei 62° (Brodie; bei 52,° Ettling; bei 47,8° Lewy) und erstarrt beim Erkalten zu einer wachsähnlichen Masse. Sein Siedepunkt scheint zwischen 370 und 380° zu liegen. Bei drei Versuchen erhält man für die Dampfdichte Zahlen, die zwischen 10,0 und 11,8 schwanken, ein Theil der Substanz wird aber stets bei einer Temperatur, die etwas über dem Siedepunkt liegt, verändert (Lewy).

Das Melen enthält:

	Ettling [1]).		*Lewy* [2]).		*Brodie.*	*Theorie.*
Kohlenstoff	84,02	84,40	84,75	85,00	85,31	85,71
Wasserstoff	14,93	14,89	14,91	14,80	14,44	14,28.

Es wird weder durch Kali noch Natron in der Siedehitze verändert.

Concentrirte Schwefelsäure greift es in der Kälte nicht an; beim Erhitzen wird ein Theil verkohlt, während ein anderer Theil sublimirt. Durch siedende Salpetersäure wird es sehr wenig angegriffen.

Chlor greift es an und bildet unter gewissen Bedingungen einen viel Chlor enthaltenden krystallisirten Körper.

§ 1333. Reichenbach [3]) beschrieb unter dem Namen *Paraffin* (von *parum affinis,* um seine chemische Indifferenz auszudrücken)

---

1) Ettling (1832), Ann. der Chem. und Pharm. II. p. 252.

2) Lewy (1842), Ann. de Chim. et de Phys. (3) V. p. 395; Ann. der Chem. und Pharm. XLIV. p. 308; Journ. für prakt. Chem. XXVII. p. 860.

3) Reichenbach (1830—1854), Schweigger's Journ. LIX. p. 436; LXI. p. 273; LXII. p. 129; Journ. für prakt. Chem. LXIII. p. 63; J. Gay-Lussac, Ann. de Chim. et de Phys. L. p. 78; Poggend. Annal. XXIV. p. 180; Zeise, Ann. der Chem. und Pharm. XLVII. p. 215; Bussy, Journ. de Pharm. Janv. 1834 p. 51; Journ. für prakt. Chem. II. p. 120; Journ. für prakt. Chem. IV. p. 380; Hofstädter (1854), Ann. der Chemie u. Pharm. XCI. p. 326; Pharm. Centralbl. 1854 p. 917.

einen Körper, den er aus den verschiedensten Substanzen, auch aus Steinkohlen durch trockne Destillation erhalten hatte und der alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des Melens besitzt. Jedoch findet ein Unterschied in den Schmelzpunkten beider Körper statt, da das von Reichenbach dargestellte Paraffin schon bei 47,5° (Hofstädter) schmilzt; durch siedenden Alkohol spaltet es sich in mehrere isomere Kohlenwasserstoffe von verschiedenem Schmelzpunkt (von 45°, 46,5° und 48°).

Das Paraffin, namentlich das aus Steinkohlen dargestellte, hat neuerdings wichtige Anwendung in der Industrie als Kerzenmaterial gefunden.

Laurent[1]) hat durch trockne Destillation des bituminösen Schiefers von Autun eine dem Paraffin ähnliche (schon bei 33° schmelzende) Substanz dargestellt.

An das Melen (Paraffin) schliessen sich auch gewisse Mineralien an, die man mit dem Namen *mineralisches Paraffin* bezeichnet; obgleich einige derselben eine von der des ölbildenden Gases verschiedene Zusammensetzung haben, so seien sie doch hier angeführt. Diese Substanzen sind:

Der *Ozokerit* oder das Erdwachs [2]), der *Scheererit* [3]), der *Fichtelit* [4]), das *Hatschettin* [5]), der *Hartit* [6]), der *Könlit* [7]), der *Ixolyt* [8]), der *Pyropissit* oder *Leukopetrit* [9]) etc. [10]).

---

1) Laurent, Ann. de Chim. et de Phys. LIV. p. 392; Journ. für prakt. Chem. II. p. 121; Lewy, a. a. O.

2) Malaguti, Ann. de Chim. et de Phys. LXIII. p. 390; Schrötter, Baumgartner's Zeitschrift IV. Nr. 2; Walter, Ann. de Chim. et de Phys. LXXV. p. 214; Johnston, Journ. für prakt. Chem. XIV. p. 226; Hofstädter, Ann. der Chem. und Pharm. XCI. p. 326.

3) Macaire Princep, Poggend. Annal. XV. p. 296.

4) Bromeis, Poggend. Annal. XLIII. p. 141; Tromsdorff, Ann. der Chem. und Pharm. XXXVII. p. 304.

5) Johnston, Journ. für prakt. Chem. XIII. p. 438.

6) Haidinger, Poggend. Annal. LIV. p. 261; Schrötter, ibid. LIX. p. 37.

7) Kraus, Poggend. Annal. XLIII. p. 141.

8) Haidinger, Poggend. Annal. LVI. p. 345.

9) Brückner (1852), Journ. für prakt. Chem. LVII. p. 1; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 647.

10) Hinsichtlich der Eigenschaften und des Vorkommens dieser und ähnlicher Substanzen siehe die Lehr- und Handbücher der Mineralogie.